

# Charakterisierung von Aerosolen aus dem südafrikanischen Township Soweto

Dem Fachbereich Chemie der  
Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Michael Wentzel

aus Darmstadt

Berichterstatter:

Prof. Dr. H. M. Ortner

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. K. Bächmann

Tag der Einreichung:

15.11.1999

Tag der mündlichen Prüfung:

31.01.2000



Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Wentzel, Michael:

Charakterisierung von Aerosolen aus dem südafrikanischen Township Soweto /

Michael Wentzel. – Darmstadt, Selbstverlag, 2000

Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2000

ISBN 3-00-005974-1

Copyright Wentzel 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-00-005974-1



Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. M. Ortner durchgeführt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei der Durchführung danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. H. M. Ortner und Herrn Dr. G. Helas (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz).

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Weinbruch und Herrn Dr. G. Helas für ihr Interesse an dieser Arbeit, ihre Unterstützung sowie für ihre anregenden und wertvollen Diskussionsbeiträge danken.

Herrn Prof. Dr. H. Annegarn von der University of Witwatersrand, Johannesburg, Süd Afrika, danke ich für die Überlassung der Soweto-Proben und seine kompetente und engagierte Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Hahn und Herrn Dr. A. Balogh vom Fachgebiet Dünne Schichten des Fachbereiches Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt für die unkompliziert gewährte Möglichkeit zur Benutzung des Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops.

Für numerische Berechnungen der Koagulation mit Hilfe des Rechenprogrammes COSIMA danke ich Herrn Priv. Doz. Dr. K.-H. Naumann, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung.

Herrn Prof. Dr. H. Fissan danke ich für die Überlassung der aktualisierten Formeln zur analytischen Berechnung der Koagulation in Form einer Excel-Datei.

Für die gemeinsamen transmissionselektronenmikroskopischen Analysen von Aerosolteilchen danke ich Herrn Dr. G. Miehe, Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft.

Für die Ausführung der Messungen an kohlenstoffhaltigen Partikeln aus Soweto mit dem Transmissionselektronenmikroskop danke ich Frau Dr. G. Gorzawski, Technische Universität Darmstadt, Institut für Mineralogie.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Max-Planck-Gesellschaft.

Darüber hinaus danke ich den Mitgliedern des Fachgebietes Chemische Analytik der Technischen Universität Darmstadt und den Mitgliedern der Abteilung Biogeochemie des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz für ihre interessierte Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Werkstatt des Fachbereichs Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt sowie den Mitarbeitern der Werkstatt und des Zeichenbüros des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL .....</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Aufgabenstellung.....	4
1.3	Zusammenfassung .....	5
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>8</b>
2.1	Sammlung und Präparation der Proben .....	8
2.1.1	Orte und Jahreszeiten der Probenahme .....	8
2.1.2	Sammelmethode .....	9
2.1.3	Probenpräparation .....	10
2.2	Analysenmethode.....	11
2.2.1	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie .....	11
2.2.1.1	Abbildung mit Sekundärelektronen .....	11
2.2.1.2	Chemische Charakterisierung.....	12
2.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	12
2.2.3	Optische Mikroskopie.....	13
2.2.4	Elektronenstrahlmikrosonde .....	14
2.2.4.1	Analytisches Verfahren .....	14
2.2.4.2	Durchführung der Messung.....	17
2.2.4.3	Quantifizierung.....	18
2.2.4.4	Fehlerbetrachtung.....	20
2.2.4.5	Ausblick.....	22
2.3	Bildverarbeitung .....	23
2.3.1	Operationen der Bildverarbeitung.....	23
2.3.2	Anwendung ausgewählter Bildoperationen.....	26
2.3.3	Fehlerdiskussion.....	28
2.4	Verbrennungsexperimente .....	30
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE.....</b>	<b>31</b>
3.1	Größenverteilungen der Aerosolpartikel aus Soweto.....	32
3.2	Partikelgruppen .....	35
3.2.1	Kriterien der Klassifizierung.....	35
3.2.1.1	Beschreibung der kohlenstoffdominierten Partikel.....	36

3.2.1.2	Mineralische Partikel.....	43
3.2.1.3	Mischungen.....	48
3.2.1.4	Ammoniumsulfatpartikel.....	49
3.2.2	Anteile der verschiedenen Partikeltypen .....	51
3.2.3	Größenverteilungen der Partikeltypen.....	55
3.3	Proben aus anderen Stadtteilen Sowetos .....	56
3.4	Ergebnisse der TEM-Untersuchungen .....	57
3.5	Ergebnisse der Verbrennungsexperimente.....	59
3.6	Ergebnisse des Heizexperimentes.....	61
<b>4</b>	<b>DISKUSSION UND AUSBLICK.....</b>	<b>62</b>
4.1	Wichtige Partikelgruppen .....	62
4.2	Wege zur Bildung der Riesenagglomerate .....	67
4.2.1	Bildung der Riesenagglomerate im Verbrennungsraum .....	67
4.2.2	Bildung der Riesenagglomerate in der Atmosphäre .....	68
4.2.2.1	Grundlagen der Koagulation.....	69
4.2.2.2	Berechnung der Konzentration der Primärteilchen.....	72
4.2.2.3	Berechnung der Koagulation .....	74
4.2.3	Bildung der Riesenteilchen auf dem Filter.....	77
4.2.4	Schlußbemerkung zu den Riesenagglomeraten.....	79
4.3	Weitere Artefakte der Sammelmethode? .....	80
4.3.1	Korrigierte Größenverteilungen der Winterproben .....	80
4.4	Fehlerdiskussion der Größenverteilung .....	82
<b>5</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>84</b>
5.1	Abkürzungen im Text .....	84
5.2	Literaturverzeichnis.....	86
5.3	Wichtige Geräteparameter .....	93
5.3.1	Vergleich der Kristallspektrometer mit Halbleiterdetektoren.....	93
5.3.2	Feldemissionsrasterelektronenmikroskop .....	93
5.4	Automatisierte Partikelanalyse.....	94
5.4.1	Macros in Optimas.....	94
5.4.1.1	Für Optimas adaptierte „Look-up Table“ Falschfarbendarstellung .....	94
5.4.1.2	Erzeugung des „Label“- Befehls .....	94
5.4.1.3	Einlesen der img-Bilddateien der Mikrosonde .....	95



---

5.4.1.4	Sichern der img-Bilddateien der Mikrosonde .....	104
5.4.1.5	Überinanderlegen durch Verschieben von Elementverteilungsbildern.....	106
5.4.2	C-Codes unter UNIX für die Cameca Mikrosonde (CAMEBAX SX50) .....	107
5.4.3	Handbuch zu PtCalc (Vers. 6.6).....	109
5.5	Soweto-Proben .....	113
5.5.1	Spezifikation der Nuclepore-Filter.....	113
5.5.2	Luftaufnahmen von Soweto.....	113
5.5.3	Porosität der Riesenteilchen .....	115
5.5.4	Filtereffizienz.....	116
5.5.5	Formeln zur Berechnung der Koagulation nach Lee (1983) .....	119
5.5.6	Formeln zur Berechnung der Koagulation nach Park et al. (1999). .....	120
5.5.7	Partikelmassen der Filter .....	122
5.5.8	Partikelgruppen in absoluten Anzahlen .....	123
5.5.9	Multinomialverteilung .....	125
5.5.10	Größenverteilungen .....	126
5.5.11	SE-Bilder zu den Partikelgruppen.....	134
5.5.11.1	Kohlenstoffdominierte Partikel .....	134
5.5.11.2	Mineralstaubpartikel .....	141
5.6	Verwendete Programme .....	143
5.7	Daten-CD.....	144



# 1 Allgemeiner Teil

## 1.1 Einleitung

Im Winter bilden sich über dem südafrikanischen Hochplateau (Highveld) stark verschmutzte, bodennahe Luftschichten aus. Hier ist Kohle auch heute noch wichtigster Energieträger der Haushalte. Exemplarisch für diese Gegend wurde Soweto ausgewählt.

*Soweto und Umgebung:* Soweto (Akronym für South Western Townships) liegt 20 km südwestlich von Johannesburg. Das Gebiet um Johannesburg ist dicht besiedelt. Es handelt sich um eine verkehrsreiche Gegend, in der sich viele unbefestigte Abraumhalden aus Goldminen befinden. Neben den Schutthalden existieren kommerziell genutzte Aufschüttungen von Kohle sowie Halden von minderwertiger Kohle (40 Mio t / Jahr), für die noch keine rentable Verwendung gefunden wurde. In Soweto, das ursprünglich als Wohngebiet für die schwarze Bevölkerung angelegt wurde, leben 1.5 – 2 Mio. Einwohner auf einer Gesamtfläche von etwa 260 km<sup>2</sup> (Abbildung 1-1).

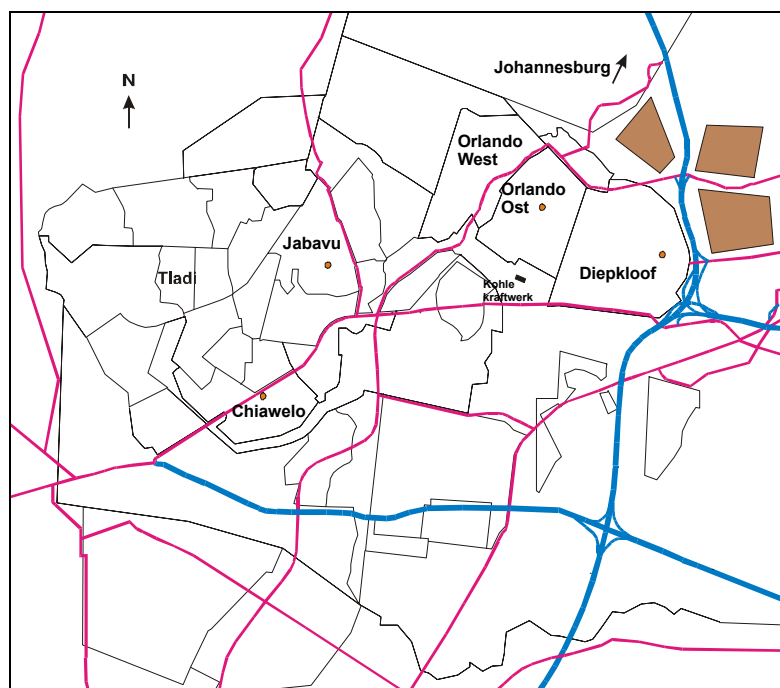


Abbildung 1-1: Karte von Soweto. Schwarz die Ortsteilgrenzen, rot die Hauptverkehrsstraßen und blau die Autobahnen. Die Sammelstationen sind rot und die Schutthalden braun eingezeichnet. Die Seitenkanten der Karte entsprechen 16 km. Weitere Luftaufnahmen von Soweto befinden sich in Abschnitt 5.5.2.

Es gibt in Soweto keine Schwerindustrie außer einem Kohlekraftwerk im Stadtteil Orlando. Obwohl 90% der Haushalte Ende der 80er Jahre an das elektrische Stromnetz angeschlossen wurden, verwendet der Großteil der Einwohner zum Kochen und Heizen weiterhin Kohle. Die Ablehnung hat zum einen politische Gründe, da der staatliche Energiekonzern ESKOM als Sinnbild für die Herrschaft der Weißen angesehen wird, und zum anderen ökonomische, da Elektrizität als

Energieträger teurer ist als Kohle. Neben Kohle als hauptsächlicher Energiequelle wird auch Parafinöl sowie Holz verbrannt. Parafinölbrenner dienen oft als Kochgelegenheit während der heizfreien Jahreszeiten. Die Heizsaison beginnt Anfang Mai und endet Mitte August. Kohle zum Heizen wird vornehmlich morgens und abends verbrannt. Während des Winters kann sich die Sicht zu diesen Tageszeiten bis auf 100 m reduzieren, wenn die Windgeschwindigkeiten gering sind und bodennahe Inversionsschichten auftreten. Während des Tages löst sich der Wintersmog durch turbulente Mischung der Atmosphäre wieder auf (Annegarn et al., 1996).

*In Soweto verwendete Kohle:* Industrie und Haushalte verwenden vornehmlich Kohle aus den Witbank Kohlefeldern. Dies ist eine bitumenreiche Kohle (C-grade high volatile bituminous coal oder Flammkohle) mit einem hohen Anteil (bis zu 40 Gew.%) an flüchtigen Komponenten (Smoot, 1993, S. 3). Der Brennwert dieser Steinkohle wird durch hohe Ascheanteile, die im Mittel etwa 20 Gew.% betragen, vermindert. Der Schwefelanteil liegt bei ca. 0.5 Gew.% (Wells et al., 1996).

*Öfen zum Heizen und Kochen in Soweto:* Die Kohle wird in sehr unterschiedlich gebauten „Öfen“ verbrannt. Es kann sich dabei um einen nach unseren Vorstellungen „richtigen“ Ofen handeln, um eine einfache Tonne mit ein paar Luftlöchern oder um eine andere Konstruktion. Es werden natürlich auch traditionelle Feuerstellen verwendet. Hier wird z.B. ein Topf auf Steine gestellt, zwischen denen ein Feuer brennt.

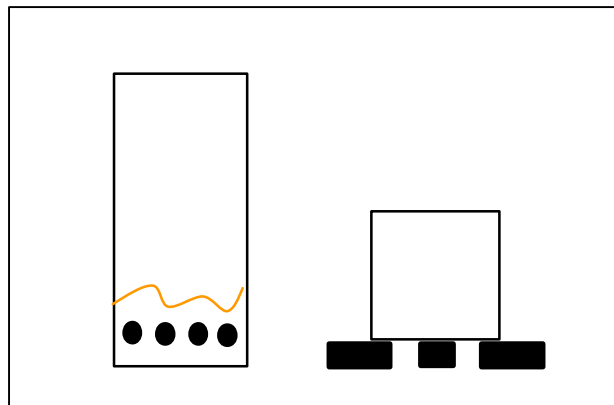


Abbildung 1-2: Weit verbreiteter Ofen: offene Tonne mit Luftlöchern am Boden. Traditionelle Feuerstelle: Topf auf Steinen.

Beim Nachfüllen der tonnenförmigen Öfen wird Kohle von oben nachgelegt, so daß sich eine dicke Kohleschicht auf der heißen Glut befindet. Unter Sauerstoffmangel erhitzen sich langsam die oberen Schichten und die flüchtigen Bestandteile der Kohle destillieren ab. Bei diesem Vorgang wird gelblich-weißer Rauch emittiert, der sich zu einem abendlichen „Wintersmog“ ausweitet. Es handelt sich hierbei nicht um photochemischen Smog (Fabian, 1992, S. 79), wie er im Sommer durch intensive Sonneneinstrahlung bei hoher Schadstoffbelastung entsteht.

In Soweto treten Partikelkonzentrationen zwischen 62 und 269  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  auf (Abbildung 1-3). Diese Partikelkonzentrationen sind auch ohne Meßapparaturen für die menschlichen Sinne wahrnehmbar. Zur besseren Vorstellung findet man in Tabelle 1-1 verschiedene Konzentrationswerte aus Deutschland und der ehemaligen DDR im Vergleich mit den Konzentrationen in Soweto.

Tabelle 1-1: Gesamtpartikelkonzentrationen im Vergleich. Die Datenquellen für Deutschland bzw. die frühere DDR findet man unter der folgenden Internetadresse: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Soweto	Halle	Frankfurt	Freiburg
Jahr	1995	1987	1987	1987
Bereich	62-269	$\geq 175$	50-75	$< 25$

Sammelt man in Soweto die partikulären Anteile der Luft größenklassiert auf Filtern als Funktion der Jahreszeit, so findet man eine Anomalie. Während der Wintermonate, wenn verstärkt Kohle verbrannt wird, kommt es nicht zu einem Konzentrationsanstieg des typischen Verbrennungsaerosols ( $r \leq 1.5 \mu\text{m}$ ), sondern die Konzentration der größeren Teilchen ( $r \geq 1.5 \mu\text{m}$ ) nimmt zu (Abbildung 1-3).

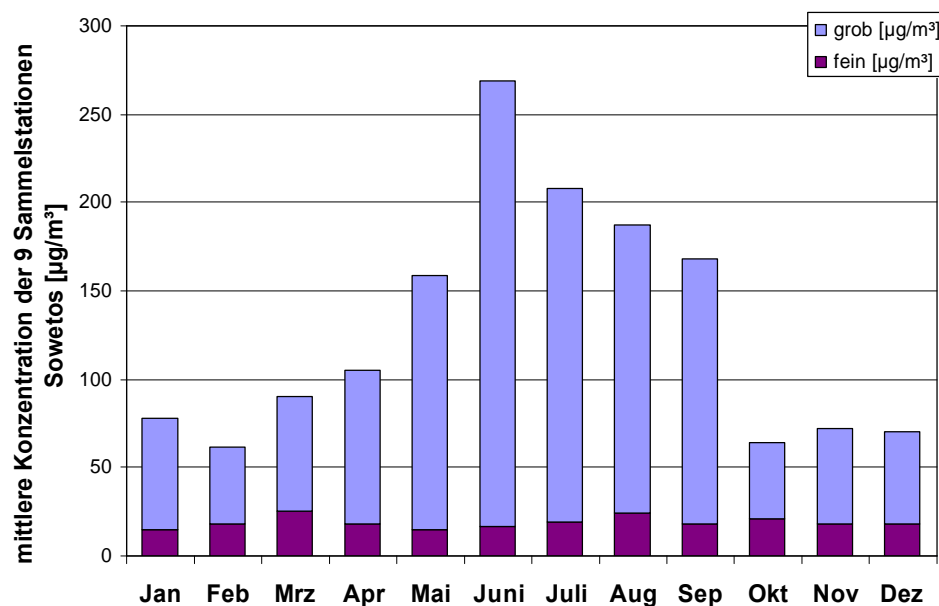


Abbildung 1-3: Mittlere Partikelkonzentration der 9 Sammelstellen in Soweto. Reproduziert aus Sithole et al. (1996). Die Partikelmasse der feinen Filter bleibt über das Jahr weitgehend konstant, während die Masse auf den groben Filtern zur Heizsaison zunimmt.

Woher kommt diese Konzentrationszunahme der größeren Aerosolpartikel? Bilden sich im Winter eventuell aus den kleineren Rußpartikeln außergewöhnlich große Agglomerate? Und können diese durch ihre Porosität in der Atmosphäre gehalten werden? Werden durch die Bildung der Agglomerate die optischen Eigenschaften der Atmosphäre drastisch verändert? Werden solche Agglomerate für den Menschen unschädlich, da sie größtenteils nicht mehr in die Lunge gelagen können?

Zur Lösung der Fragen, die in der Aufgabenstellung nochmals präzisiert sind, kamen abbildende Methoden zum Einsatz, die eine umfassende Analyse der Teilchen ermöglichen.

## 1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Aerosolpartikel aus dem südafrikanischen Soweto mit Hilfe der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert werden. Es mußte eine hochauflösende Methode verwendet werden, da die Radien der kleinsten Teilchen bei 5 nm lagen. Außerdem konnte auf diese Weise die Morphologie der Teilchen abgebildet und analysiert werden. Im Verlauf dieser Arbeit sollten vor allem folgende Punkte geklärt werden:

- a) Es sollte die chemische Zusammensetzung der typischen Aerosolpartikel bestimmt werden.
- b) Die Anteile der verschiedenen Partikeltypen, ihre unterschiedliche Morphologie, ihre Quellen sowie ihre Größenverteilungen sollten bestimmt und analysiert werden.
- c) Ein anderer wichtiger Punkt war die Frage: Warum nimmt die Konzentration der größeren Teilchen ( $r \geq 1.5 \mu\text{m}$ ) im Winter zu (Abbildung 1-3)? Wieso sind es nicht die Teilchen mit den typischen Größen ( $r \leq 0.5 \mu\text{m}$ ) des Verbrennungsaerosols? Hat sich in Soweto wegen der besonders hohen Aerosolkonzentration ein neuer Typ von Partikeln bzw. Agglomeraten gebildet?

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, eine quantitative und automatisierte Partikelanalyse für die Elektronenstrahlmikrosonde zu entwickeln (Abschnitt 2.2.4), die für Teilchen größer  $1 \mu\text{m}$  eingesetzt werden kann.

### 1.3 Zusammenfassung

Die quantitative und automatisierte Partikelanalyse für die Elektronenstrahlmikrosonde konnte realisiert werden (Abschnitt 2.2.4). Ein Verfahren wurde entwickelt, welches, nach der Korrektur der Spektrometerdefokussierung, die Auswertung der Elementverteilungsbilder übernimmt. Die einzelnen Partikel werden mit Hilfe der Objekterkennung identifiziert (Abschnitt 2.3) und ihre Daten mit einer eigenen Routine (Abschnitt 2.2.4.3 + 5.4.3) extrahiert und aufbereitet. Das Verfahren kann für Partikel größer 1 µm angewandt werden. Die Teilchen liegen auf einem elektrisch leitenden Substrat, das keines der zu analysierenden Elemente enthält. Der mittlere relative Fehler erhöht sich durch die Automatisierung von etwa 1-2% auf rund 10% (Abschnitt 2.2.4.4). Dieser Anstieg ist vertretbar, da für viele Anwendungen eine präzisere Analyse nicht nötig ist. Mit dieser Methode können mehr Proben analysiert werden, sodaß man z.B. bei atmosphärischen Fragestellungen eine bessere räumliche und/oder zeitliche Auflösung erzielen kann. Sowohl die Größenbestimmung (Abschnitt 2.2.4.4 + 2.3.3) als auch die Dichtebestimmung (Abschnitt 2.2.4.4) der Partikel können so genau erfolgen, daß beide nur einen geringen Einfluß auf den Gesamtfehler haben.

Die in Soweto gefundenen Partikeltypen kann man nach der morphologischen und nach der chemischen Analyse grob in folgende Gruppen einteilen:

- a) 4 verschiedene Typen von Rußpartikeln (inklusive Riesenagglomerate),
- b) biologische Partikel,
- c) Kohlepartikel,
- d) Mineralstaubpartikel,
- e) Flugaschepartikel und
- f) verschiedene Salzpartikel.

Die detailliertere Einteilung in die Untergruppen findet man in Abschnitt 3.2. Aus den Anzahlanteilen (Abschnitt 3.2.2) sowie den Größenverteilungen (Abschnitt 3.2.3) sieht man, daß das Soweto-Aerosol sehr stark durch die kohlenstoffhaltigen Verbrennungsprodukte dominiert ist. Ihr Anzahlanteil liegt im Frühling und Sommer zwischen 70 und 90%. Während der Heizsaison steigt dieser Wert auf fast 100%. Wegen ihrer Wichtigkeit für die Strahlungsbilanz wurden die Rußpartikel in insgesamt 4 verschiedene Untergruppen unterteilt. Die Einteilung erfolgte in kugelförmige Rußpartikel, Rußagglomerate aus 40 nm- bzw. 110 nm-Primärpartikeln sowie in die Riesenagglomerate, die ausschließlich im Winter auftauchen. Neben den Verbrennungsaerosolen gehören die Mineralstaubpartikel, die durch Winderosion und durch menschliche Aktivitäten in die Atmosphäre gelangen, zu der zweithäufigsten Klasse von Partikeln. Ihr Anteil liegt zwischen 10 und 20%. Die anderen Partikelgruppen tragen kaum zur Belastung der Atmosphäre Sowetos bei. Daher wurden neben den Gesamtverteilungen die Größenverteilungen der 5 häufigsten Partikeltypen (4 verschiedene Rußpartikeltypen sowie die Mineralstaubpartikel, Abschnitt 3.2.3) aufgestellt.

Die oben erwähnten Riesenagglomerate wurden bisher nicht in der Atmosphäre gefunden. Ein wichtiger Punkt dieser Arbeit war die Klärung, woher die porösen Riesenagglomerate kommen bzw. wie sie gebildet werden. Die morphologischen und chemischen Analysen zeigen, daß die Riesteilchen aus Primärpartikeln sowie aus kleineren Agglomeraten des Verbrennungsaerosols durch Koagulation bzw. Koaleszenz entstehen. Die verschiedenen Morphologien der Riesenagglomerate lassen auf unterschiedliche Bildungsmechanismen schließen. Drei Modelle wurden entworfen, um den Bildungsweg der Riesenagglomerate zu erklären (Abschnitt 4.2). Agglomeratbildung im Verbrennungsraum, in der Atmosphäre sowie auf dem Filter sind vorstellbar. Zur Klärung der Bildung von Agglomeraten im Verbrennungsraum wurde ein Verbrennungsexperiment mit südafrikanischer Kohle durchgeführt (Abschnitt 3.5). Es konnten keine Agglomerate nachgewiesen werden (Abschnitt 4.2.1). Zur Entstehung von Agglomeraten in der Atmosphäre wurde die Koagulation mit verschiedenen Koagulationsmodellen (Abschnitt 4.2.2) unter Berücksichtigung der Aufenthaltsdauer der Agglomerate in der Atmosphäre simuliert. Auch hier konnte eine Bildung nicht nachgewiesen werden. Als letzte Möglichkeit blieb die Entstehung auf dem Filter (Abschnitt 4.2.3). Abschätzungen zur „Verschlußzeit“ der Poren ergaben, daß die Bildung der Riesenagglomerate auf dem Filter bei den verwendeten Flußraten und Partikelkonzentrationen möglich ist. Außerdem konnte geklärt werden, auf welche Weise die verschiedenen Agglomeratstrukturen entstehen. Da die Riesenagglomerate nicht in der Atmosphäre gebildet werden, mußten die Größenverteilungen, die aus den Winterproben gewonnen wurden, korrigiert werden (Abschnitt 4.3.1). Dazu wurden die Konzentrationen der Primärteilchen aus dem Volumen der Riesenagglomerate berechnet (Abschnitt 4.2.2.2).

Der Hauptanteil des Verbrennungsaerosols kommt aus der Kohleverbrennung der privaten Haushalte, das haben die Verbrennungsexperimente (Abschnitt 3.5) gezeigt. Weitere Quellen sind die Biomasseverbrennung, die Autoabgase sowie die Kohleverbrennung der Kohlekraftwerke.

Als Fazit bleibt, daß die privaten Haushalte die größten Verschmutzer in Soweto sind. Eine Verminderung der emittierten Rußpartikel kann vor allem durch eine effizientere Verbrennung erreicht werden. Dies sollte entweder in den Haushalten selbst geschehen oder besser in den Kohlekraftwerken, die den Strom bereitstellen. Es soll betont werden, daß die Ergebnisse für Soweto auch auf andere städtische Ansiedlungen mit ähnlichen Strukturen und Heizgewohnheiten gelten.

Die Spezies der biologischen Partikel konnten immer anhand ihrer Morphologie charakterisiert werden. Dies ist der einzige Weg, um biologische Teilchen auch dann zu identifizieren, wenn sie die für biologische Partikel typischen Elemente (wie z.B. Kalium) nicht enthalten.

Die Kohlepartikel der Atmosphäre konnten meines Wissens erstmals von silikatischen Partikeln unterschieden werden. Obwohl viele Halden und Aufschüttungen in und um Soweto vorhanden sind, ist die Quellstärke im Vergleich zu der des Verbrennungsaerosols gering (< 1%).



Da die Partikel in den meisten Fällen als externe Mischung vorliegen, ist das Sowetoaerosol ein junges und durch die atmosphärischen Prozesse noch wenig beeinflusstes Aerosol. Dies wird z.B. auch dadurch bestätigt, daß kaum gealterte Rußpartikel vorliegen.

Aus den ausgezählten und analysierten Partikeln wurden die Größenverteilungen erstellt. Im Vergleich zum Gesamtfilter wurde jedoch nur ein Bruchteil der vorhandenen Partikel betrachtet. Anhand von Fehlerabschätzungen konnte belegt werden, daß die mit Hilfe der Objekterkennung ausgezählten Partikel zur Erstellung von Größenverteilungen geeignet sind.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Sammlung und Präparation der Proben

#### 2.1.1 Orte und Jahreszeiten der Probenahme

*Stadtteile Sowetos:* Nachfolgend werden alle Soweto-Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, in Tabelle 2-1 aufgeführt. Neben der Probenbezeichnung findet man den Ort der Sammelstation und die Jahreszeit der Probenahme. Die Sammelstationen gehören zu einem staatlichen Netz von insgesamt neun verschiedenen Stationen, die 1992 zur Luftüberwachung in Soweto installiert wurden (Sithole et al., 1996). In dieser Arbeit wurden vor allem Proben aus den Ortsteilen Chiawelo und Diepkloof untersucht. Die Proben aus den Stadtteilen Jabavu, Tladi und Orlando dienen der Abrundung bzw. Absicherung der in Chiawelo und Diepkloof gefundenen Ergebnisse und wurden nur stichpunktartig analysiert. Die Sammelstationen von Chiawelo und Diepkloof sind etwa 10 km voneinander entfernt. Wie man Abbildung 1-1 entnehmen kann, liegt die Sammelstation in Chiawelo nahe einer Hauptverkehrsstraße.

Tabelle 2-1: Übersicht der untersuchten Proben. Das Buchstabenkürzel der Probenbezeichnung steht für den Probenahmeort z.B. Cha = Chiawelo. Die nachfolgende Zahl drückt das Datum aus. Die erste Ziffer identifiziert das Jahr (5 = 1995) die nachfolgenden Ziffern stehen für den Tag im Jahr (169 = 18.06.). OCB steht für Open Coal Burner Experiment.

Probenbezeichnung	Ort der Probenahme	Jahreszeit / Südhalbkugel	Heizen		Datum
Cha5169 Cha5229 Cha5325	Chiawelo	Winter Frühling Sommer	Ja Kaum Nein	Gesamtanalyse	18.06.95 17.08.95 21.11.95
Dip5169 Dip5229 Dip5349	Diepkloof	Winter Frühling Sommer	Ja Kaum Nein	Gesamtanalyse	18.06.95 17.08.95 15.12.95
Orl5337	Orlando	Sommer	Nein	Übersichtsanalyse	03.12.95
Jab31TF	Jabavu	Frühling	Kaum	Übersichtsanalyse	-
Tld5169 Tld5229	Tladi	Winter Frühling	Ja Kaum	Übersichtsanalyse	18.06.95 17.08.95
JabOCB	Jabavu			Gesamtanalyse	30.10.97

Die beiden Stadtteile unterscheiden sich im Verbrauch der Kohle. In Diepkloof verfügen die Einwohner über ein überdurchschnittliches Einkommen, daher wird in diesem Stadtteil weniger Kohle verwendet als in Chiawelo. Obwohl in Diepkloof weniger Kohle verbrannt wird und trotz seiner Lage auf einer Anhöhe, ist es oft dem Smog anderer Stadtteile ausgesetzt. In der direkten

Nachbarschaft zu diesem Ortsteil befinden sich Abraumhalden (1 – 2 km) aus den Goldminen sowie eine Autobahn (ca. 0.7 km).

## 2.1.2 Sammelmethode

Das Soweto-Aerosol wurde auf Kernporenfiltern aus Polycarbonat (Nuclepore-Filtern) gesammelt. Die verwendeten Sammelgeräte sind sogenannte „stacked-filter-units“, in denen 2 Filter unterschiedlicher Porengröße hintereinander geschaltet sind und somit eine zweistufige Größenklassierung der Partikel erlauben (z.B. Parker et al., 1977 und Heidam, 1981). Die Geräte werden 4 Meter über dem Boden angebracht und durch eine Aluminiumbox vor Regen geschützt (Abbildung 2-1, links). Die aerosolbeladene Luft wird mit Hilfe einer Pumpe durch die Filter gesaugt. Die Porendurchmesser des ersten Filters betragen  $8\text{ }\mu\text{m}$ , die des zweiten  $0.4\text{ }\mu\text{m}$ . Durch diese Anordnung werden bei der verwendeten Flußrate von etwa  $45\text{ l/min}$  alle Partikel, deren Durchmesser größer  $3\text{ }\mu\text{m}$  sind, auf dem ersten Filter abgeschieden ( $10 - 3\text{ }\mu\text{m}$ ) und Teilchen mit einem kleineren Durchmesser auf dem zweiten Filter ( $3 - 0.005\text{ }\mu\text{m}$ ).

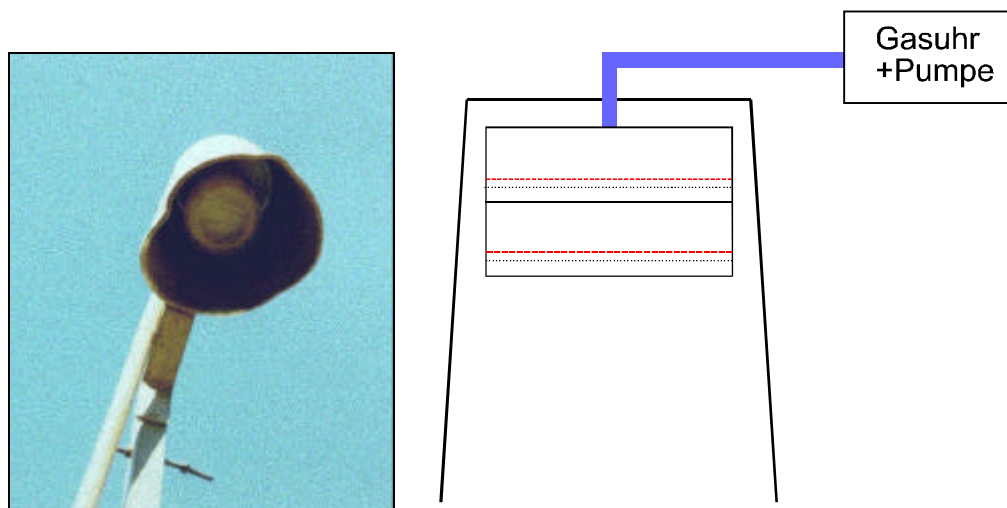


Abbildung 2-1: links) Sammelgerät von unten fotografiert. Im Innern der Aluminiumbox ist die Filtereinheit (stacked-filter-units) zu erkennen. rechts) Seitenansicht der Sammelvorrichtung. Der Filtersupport ist gestrichelt, der Filter selbst ist gepunktet eingezeichnet.

Die Aerosolproben der Verbrennungsexperimente (Abschnitt 3.5) wurden ebenfalls mit dem oben beschriebenen Sammelverfahren genommen. Die Sammelvorrichtung wurde dazu zwei Meter oberhalb einer offenen Stahltonne platziert.

Partikel werden durch drei verschiedene Mechanismen auf Filtern abgeschieden (z.B. Willeke und Baron, 1993, S. 188; Spurny und Lodge, 1968; Spurny et al., 1969; Spurny, 1977): durch Impaktion, Diffusion und durch den sogenannten Sperreffekt. Bei der Impaktion kann das Teilchen aufgrund seiner Trägheit den Stromlinien durch die Poren nicht mehr folgen und landet auf dem Filter. Teilchen, die aufgrund ihrer Trägheit durch die Poren fliegen müßten, können durch Diffusion den Porenrand erreichen und werden ebenfalls festgehalten. Dies gilt vor allem für Teilchen mit Radien kleiner  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ . Unter dem Sperreffekt versteht man, daß Teilchen, die größer als die Poren sind, auf jeden Fall zurückgehalten werden.

Sammelt man Partikel auf einer Filteranordnung, so werden nicht alle in die Apparatur eingesaugten Teilchen auf dem Filter abgeschieden. Ein gewisser Prozentsatz der Teilchen kann durch die Filterporen entweichen. Die Höhe des Prozentsatzes hängt unter anderem von der Teilchenmasse ab und wird mit Hilfe der Filtereffizienz beschrieben (Willeke und Baron, 1993, S. 193 und/oder Anhang 5.5.4). Liegt die Effizienz deutlich unter 100%, so sollte die Anzahl der Partikel für die weitere Auswertung korrigiert werden. Die Korrektur wurde mit Hilfe des Modells nach Spurny durchgeführt. Alle Berechnungen zur Filtereffizienz wurden mit einer MathCAD-Datei (FilterEffi-SA.mcd), die in Anhang 5.5.4 gezeigt wird, ausgeführt. Die auf diese Weise korrigierten Anzahlkonzentrationen wurden für die Auswertung verwendet. Die MathCAD-Datei kann auch für weitere Anwendungen benutzt und ausgebaut werden, da sich alle Parameter wie Flußrate, Porengröße etc. auch für alle ohne Programmierkenntnisse verändern lassen.

### **2.1.3 Probenpräparation**

Für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde aus dem jeweiligen Filter der Soweto-Proben ein kleines Stück mit einem Skalpell herausgeschnitten und mit Hilfe einer elektrisch-leitenden, doppelseitig-klebenden Folie auf einen Stiftprobenteller aufgebracht. Die Folie besteht vornehmlich aus Kohlenstoff und wird im folgenden als Leittab bezeichnet. Zur Analyse müssen die Proben noch mit einer leitfähigen Substanz beschichtet werden. Dazu wurde eine 3 – 4 nm starke Goldschicht aufgebracht. Es wurde Gold und nicht Kohlenstoff gewählt, da mit Gold eine bessere Leitfähigkeit der Probe und eine bessere Bildqualität zu erreichen war. Interferenzen der Gold M-Linien mit der Schwefel  $K_{\alpha}$ -Linie konnten wegen der guten spektralen Auflösung des energiedispersiven Detektors mit Hilfe der Signalentfaltung korrigiert werden.

Ein wünschenswerter Nebeneffekt der Goldbeschichtung ist die längere Haltbarkeit der präparierten Proben.

Nuclepore-Filter lassen sich auch mit Hilfe eines flüssigen Klebers auf einem polierten Glaskohlenstoffträger fixieren. Dazu löst man einige Gramm Polystyrol in etwa 10 ml Toluol auf. Diese Methode wurde ursprünglich angewandt, um größere Partikel auf einem Substrat für die Analyse rückstandsfrei fixieren zu können (pers. Mitteilung Annegarn, 1995). Als zeitweise keine schwefelfreien Leittabs verfügbar waren, wurde diese Klebstoffmischung verwendet. Die untersuchten Partikel änderten weder ihre Form, noch ihre Morphologie oder Oberfläche. Diese Methode bietet zwei Vorteile. Man kann Partikel auf so präparierten Filtern in der Totalreflektionsröntgenfluoreszenzanalyse untersuchen. Außerdem ist es möglich, Glaskohlenstoffträger auf verschiedene Probenstellen einer einzelnen Filterscheibe aufzubringen, ehe man sie zerschneidet.

## 2.2 Analysenmethode

Im Eingangskapitel wurde dargelegt, daß zur Lösung der Fragestellung der Einsatz von verschiedenen orts aufgelösten analytischen Methoden nötig ist. Im nachfolgenden methodischen Teil werden die Geräte und die Meßbedingungen erläutert. Auf die Beschreibung des Meßprinzips der weitverbreiteten Verfahren wird verzichtet. Es wird daher auf die einschlägige Literatur verwiesen. Eine ausführliche Beschreibung der Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse findet man bei Reed (1993), Goldstein et al. (1994) und Reimer (1985). Transmissions-elektronenmikroskopische Verfahren werden bei Goddew und Humphreys (1988) oder bei Williams und Carter (1996) behandelt. Das in dieser Arbeit neu entwickelte Verfahren zur automatisierten Partikelanalyse hingegen wird in Abschnitt 2.2.4 ausführlich besprochen.

### 2.2.1 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie

Alle Messungen zur chemischen und morphologischen Charakterisierung der Aerosolproben aus Soweto wurden mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Fachgebietes Dünne Schichten des Fachbereichs Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät stammt von der Firma Philips (XL30 FEG) und ist mit einer Feldemissionskathode, die auf dem Schottky-Effekt beruht (Goldstein et al., 1994, S. 42), ausgerüstet. Neben einem SE- und BSE-Detektor ist das Mikroskop für die Röntgenanalyse mit einem energie-dispersiven Detektor (Si) der Firma EDAX™ (DX-4) ausgestattet. Aufgrund des ultra-dünnen Beryllium-Fensters des Detektors können Elemente mit Ordnungszahlen  $\geq 6$  analysiert werden.

#### 2.2.1.1 Abbildung mit Sekundärelektronen

Zur optimalen Abbildung der Partikeloberflächen wurden kleine Beschleunigungsspannungen ( $\approx 5$  kV) und geringe Strahlströme ( $\approx 24$  pA) bei kleinem Arbeitsabstand ( $< 10$  mm) gewählt. Die standardmäßig eingestellte Vergrößerung lag für grobe Filter im Bereich 1000 – 5000fach und für feine Filter bei 10000 – 30000fach. Das laterale Auflösungsvermögen der SE-Bilder lag im besten Fall bei etwa 2 nm.

Zur Analyse wurde auf jedem Filter eine repräsentative Probenstelle ausgesucht und ein SE-Bild aufgenommen. Da zur Auswertung die Größenverteilung und auch die Anteile der verschiedenen Partikelgruppen bestimmt werden sollten, wurden alle Partikel eines Bildausschnittes analysiert. Erst nach Abarbeiten eines Ausschnittes wurde ein neues SE-Bild mit unbekannten Partikeln ausgewählt. Aus den SE-Bildern wurden die Partikelgrößen mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogrammes bestimmt (s. Abschnitt 2.3).

### 2.2.1.2 Chemische Charakterisierung

Für die Aufnahme der EDX-Spektren wurden folgende Parameter verwendet: Beschleunigungsspannung 15 kV, Strahlstrom 60 pA, Arbeitsabstand 10 mm, Meßzeit pro Partikel 20 s.

Die kleinsten analysierbaren Partikel hatten Radien von ungefähr 0.1  $\mu\text{m}$ . Es wurde auch versucht, noch kleinere Teilchen mit dem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop zu analysieren. Ein mit  $\text{SiO}_2$ -Partikeln belegter Nuclepore-Filter wurde mit Hilfe einer beidseitig-klebenden und elektrischleitenden Lochfolie auf einen Graphitring so aufgeklebt, daß die Mitte des Filters weder durch die Folie noch durch den Graphit gehalten wird. Diese Proben wurden mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Die Partikel, die in der Mitte der Probe liegen, zeigten kein besseres Signal-/Untergrund-Verhältnis zu jenen, die am Rande liegen, so daß diese aufwendige Präparationsmethode nicht weiter eingesetzt wurde.

Zur Analyse von Partikeln wurde gemäß den Vorgaben von Armstrong (1991) der Elektronenstrahl während der Spektrenaufnahme gerastert (s. auch Abschnitt 2.2.4). Sollte die Heterogenität eines Teilchens bestimmt werden, wurden Punktmessungen durchgeführt.

Die aufgenommenen Röntgenspektren wurden nur semi-quantitativ ausgewertet. Eine aufwendige quantitative Partikelanalyse nach Armstrong (1991) erschien nicht sinnvoll, da sowohl im Proben-träger (Polycarbonat-Folie) als auch in den Partikeln die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten sein können. Da der Anteil der Intensität vom Substrat gegenüber den einzelnen Partikeln keine direkte Funktion der Partikelgröße und -dicke ist, kann eine Quantifizierung mit hoher Präzision nicht durchgeführt werden.

Die energie-dispersiv gemessenen Intensitäten wurde einer einfachen ZAF-Matrixkorrektur unterzogen. Die Ergebnisse wurden auf 100% normiert. Alle Elemente mit mehr als 5 Gew.% wurden in die Analyse mit einbezogen. Mit Hilfe der Elementinformation und der Partikelmorphologie wurden die Teilchen in verschiedene Gruppen eingeteilt und ihre Anzahl- und Massenverteilungen für die einzelnen Probenorte und Jahreszeiten diskutiert (Abschnitt 3).

Durch die Morphologie eindeutig identifizierbare Partikel wurden wegen der Zeitersparnis häufig mit verminderter Meßzeit untersucht.

Einige typische Teilchen mit Radien  $\leq 0.1 \mu\text{m}$  wurden zusätzlich mit Hilfe der Transmissions-elektronenmikroskopie untersucht.

## 2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur weiteren Charakterisierung von kohlenstoffhaltigen Partikeln der Soweto Proben wurde die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. Sämtliche Messungen zu den Verbrennungsaerosolen wurden von Frau Dr. G. Gorzawski (Institut für Mineralogie, Technische Universität Darmstadt) an zwei verschiedenen Geräten (Philips CM12 (Institut für Mineralogie) und Philips

CM20 (Fachgebiet Strukturforschung, Fachbereich Materialwissenschaft) durchgeführt. Das laterale Auflösungsvermögen des CM20 liegt im atomaren Bereich. Schon Kristallite mit Abmessungen von wenigen Elementarzellen ( $> 5$  EZ) liefern auswertbare Beugungsreflexe. Die Charakterisierung verschiedener Aerosolpartikeltypen wurden von Herrn Dr. G. Miehe (Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt) durchgeführt.

### **2.2.3 Optische Mikroskopie**

Zur weiteren Charakterisierung der kohlenstoffdominierten Partikel wurde ein optisches Mikroskop der Firma Leitz (540049) mit Kameraaufsatz und Heiztisch verwendet. Die Bilder wurden mit einer Spiegelreflexkamera (Nikon, F3) aufgenommen. Die Vergrößerung wurde auf 100fach eingestellt, um einen möglichst großen Ausschnitt der Partikelanhäufungen abzubilden. Der Heiztisch ist ein Eigenbau aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Fueß. Die Steuerung des Heiztisches wurde mit dem Universalregler 902 der Firma Eurotherm Regler GmbH durchgeführt.

## 2.2.4 Elektronenstrahlmikrosonde

Die nachfolgenden 4 Unterkapitel dienen der Beschreibung einer in dieser Arbeit entwickelten Methode der automatisierten Partikelanalyse mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde unter Verwendung von Elementverteilungsbildern (EVB).

Jedes Partikel einzeln zu analysieren, ist für den Bediener des Gerätes zeitaufwendig. Es wurde nach einer Möglichkeit der automatisierten Partikelanalyse gesucht. Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten:

- a) Anfahren der vorher vom Bediener gespeicherten Proben- bzw. Partikelpositionen mit Hilfe der Probenbühne. Bisher ist die Mechanik der Probenbühne der Mikrosonde nicht präzise genug, um Partikel mikrometergenau anzufahren.
- b) Auslenkung des Elektronenstrahls zu den jeweiligen Partikeln. Für den ausgelenkten Strahl gelten nicht mehr die Fokussierungsbedingungen. Es kann deshalb zu einem Intensitätsabfall kommen. Außerdem läßt sich der ausgelenkte Strahl zur optimalen Analyse nicht mehr über das Partikel rastern.
- c) Aufnahme von Elementverteilungsbildern, auf denen  $n$  Partikel ( $n = 1 - 100$ ) zu sehen sind. Bei der Aufnahme eines Elementverteilungsbildes wird der Elektronenstrahl zeilenweise über einen rechteckigen Bereich der Probe geführt. Die innerhalb einer Zeile kontinuierlich gemessene Röntgenintensität wird diskreten Bildpunkten zugeordnet. Die Zahl der Röntgenimpulse eines jeden Punktes werden in dem Elementverteilungsbild mit einem entsprechenden Farbwert dargestellt. Jedes Partikel ( $j$ ) in einem Elementverteilungsbild besteht aus einer Anzahl von Bildpunkten ( $P_j$ ). Die im Elementverteilungsbild (EVB) gespeicherten Farbwerte werden als Funktion der Partikel ausgelesen. Die Farbwerte müssen daher während der Bildverarbeitung unverändert bleiben und dürfen nicht neu skaliert werden. Es wurde das C-Programm PtCalc geschrieben, das die Elementverteilungsbilder einlesen und off-line auswerten kann.

Bevor auf das letztgenannte Verfahren ausführlicher eingegangen wird, folgen einige Anmerkungen zur Elektronenstrahlmikroanalyse und Ausführungen zur Partikelanalyse im allgemeinen. Im Abschnitt Quantifizierung wird der Schritt von den Elementverteilungsbildern zur quantitativen Partikelanalyse beschrieben.

### 2.2.4.1 Analytisches Verfahren

Die Messungen zur automatisierten chemischen Charakterisierung von Partikeln wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde der Firma Cameca (Camebax SX 50) durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einem Sekundärelektronen-(SE)-Detektor und sechs Rückstreuelektronen-(BSE)-Detektoren sowie mit vier Kristallspektrometern (WDX) und einem energie-dispersiven Detektor (EDX) ausgerüstet. Das laterale Auflösungsvermögen der Sekundärelektronenbilder liegt bei den Meßbedingungen für die wellenlängen-dispersive Analyse bei etwa 400 nm. Neben SE-Bildern können Elementverteilungsbilder (EVB) aufgenommen werden (Abbildung 2-2). Sie geben Aufschluß über



die chemische Zusammensetzung einer Probe. Das laterale Auflösungsvermögen von Elementverteilungsbildern liegt in Proben großer Ausdehnung (Bulk-Probe), wegen der Wechselwirkungsprozesse der Elektronen mit der Probe, bei einigen Mikrometern (z.B. Goldstein et al., 1994, S. 146). Die Analyse von Partikeln mit Radien von etwa 0.5  $\mu\text{m}$  kann erfolgen, solange es sich bei den Teilchen um einzelne Objekte handelt, die meist mehrere Mikrometer voneinander entfernt auf einem kohlenstoffhaltigen Substrat liegen, so daß die kleineren Partikel im Elementverteilungsbild nur durch den Strahldurchmesser aufgeweitet erscheinen.

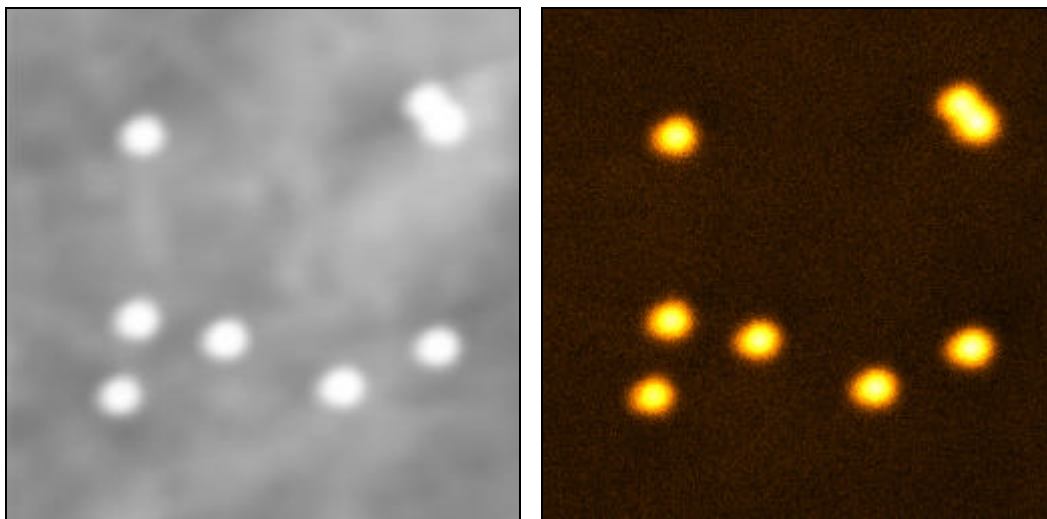


Abbildung 2-2: Aufnahmen der Mikrosonde: links) Sekundärelektronenbild von kugelförmigen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln. rechts) Sauerstoffverteilungsbild derselben Partikel, aufgenommen mit einem wellenlängendispersiv arbeitenden Spektrometer. Eine Seitenkante der Bilder entspricht 27  $\mu\text{m}$ .

Da vier verschiedene Kristallspektrometer im Gerät vorhanden sind, können maximal vier verschiedene Elementverteilungsbilder (EVB) der Partikel gleichzeitig aufgenommen werden. Alle in dieser Arbeit verwendeten Elementverteilungsbilder wurden mit den wellenlängen-dispersiv arbeitenden Kristallspektrometern aufgenommen. Voraussetzung der routinemäßigen, quantitativen Analyse in der Elektronenstrahlmikroanalyse ist, daß die Proben poliert und elektrisch leitend sind, oder durch Aufbringen z.B. einer Kohlenstoffschicht leitfähig gemacht werden können. Außerdem müssen sie im Vakuum und auch bei Elektronenbeschuß beständig sein. Die Quantifizierung erfolgt anhand der gemessenen Intensitäten der Elemente der Probe. Da die absoluten Intensitäten von instrumentellen Faktoren wie z.B. der Detektoreffizienz, der Beschleunigungsspannung und dem Strahlstrom abhängig sind, wird die Röntgenintensität des jeweiligen Elements auf die Intensität eines Eichstandards normiert.

Wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung von Probe und Eichstandard muß anschließend noch eine sogenannte Matrixkorrektur durchgeführt werden. Die Matrixkorrektur, z.B. die ZAF-Korrektur (Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz), berücksichtigt die Effizienz der Röntgenstrahlproduktion, die Absorption und das Ausmaß der Fluoreszenzanregung in Probe und Eichstandard. Bei der Partikelanalyse treten zusätzlich noch Geometrie-Effekte auf, die die Intensität der emittierten Röntgenstrahlung beeinflussen. Die geometrischen Effekte lassen sich in drei Gruppen unterteilen (Goldstein et al., 1994, S. 480 ff):

- a) *Masseneffekt*: Liegt die Größe der Partikel in der Größenordnung des Wechselwirkungsvolumens, so treten Elektronen aus den Seiten und dem Boden der Partikel aus. Diese austretenden Elektronen stehen nicht mehr zur Anregung von Röntgenstrahlung zur Verfügung. Die Erzeugung der Röntgenstrahlung in Partikeln wird im Verhältnis zu Proben großer Ausdehnung (Bulk-Phase) vermindert, da das Wechselwirkungsvolumen meist größer ist als das Partikel selbst. Der Masseneffekt führt im Partikel (verglichen mit einer polierten Standardprobe) immer zu einer niedrigeren gemessenen Intensität.
- b) *Absorptionseffekt*: Für einen ebenen Festkörper großer lateraler Ausdehnung und Dicke mit definiertem Winkel zum einfallenden Elektronenstrahl und zum Detektor ist der Absorptionsweg der Röntgenstrahlen durch den Festkörper festgelegt und berechenbar. Der Absorptionsweg der Röntgenstrahlen in einem Partikel hingegen ist eine komplizierte Funktion der Größe, der Form und der Orientierung des Partikels. Der Absorptionseffekt kann die emittierte Röntgenstrahlung relativ zur Bulk-Phase verstärken oder abschwächen in Abhängigkeit von der Partikelgröße und von der Strahlposition auf dem Partikel (Goldstein et al., 1994, S. 480).
- c) *Fluoreszenzeffekt*: Die Entstehung der Fluoreszenzstrahlung kann in der Bulk-Phase über eine Distanz von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  stattfinden. Das Partikelvolumen ist also auf jeden Fall sehr viel kleiner als das Entstehungsvolumen der Fluoreszenzstrahlung. Der Fluoreszenzeffekt in Partikeln bewirkt verglichen mit der Bulk-Phase eine Abnahme der charakteristischen Röntgenstrahlung. In vielen Fällen kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Es gibt verschiedene Ansätze, die Geometrie-Effekte zu korrigieren (z.B. Goldstein et al., 1994, S. 486 ff; Armstrong 1991, S. 261 ff). Nur die häufigsten Verfahren werden hier kurz erläutert.

- a) Normierung der Ergebnisse der ZAF-Korrektur auf 100%: Der Normierungsfaktor kann als Maß für die Stärke der geometrischen Effekte angesehen werden. Die Methode funktioniert am besten, wenn die Teilchen kleiner als 3  $\mu\text{m}$  sind und die Beschleunigungsspannung zwischen 15 - 20 kV liegt. Generell gilt, daß diese Methode die geringste Richtigkeit der hier besprochenen Verfahren aufweist.
- b) Signal-zu-Untergrund-Methode: Das Verhältnis der charakteristischen Röntgenstrahlung zur Bremsstrahlung derselben Energie ist weniger stark von den geometrischen Effekten abhängig als die Intensität der Röntgenlinie alleine (Small, 1981). Dieses Verhältnis wird genutzt, um die gemessene Intensität des Partikels zu korrigieren. Es werden bei Armstrong (1991, S. 265) einige Probleme der Methode angeführt, die sich auf die theoretischen Annahmen dieses Verfahrens und auf die Messung der Variablen beziehen. So hat z.B. die Bestimmung des Untergrunds des Partikels einen großen Einfluß auf die Richtigkeit der Analyse. Diese Bestimmung ist äußerst schwierig, da der gemessene Untergrund der Partikel ab einer gewissen Partikelgröße ( $\leq 5 \mu\text{m}$ ) durch einen Beitrag vom Substrat verfälscht wird. Der relative Fehler für diese Methode wird mit etwa 10% angegeben. Man kann ihn wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten als untere Grenze auffassen.
- c) Analytische Lösung für spezielle Partikelformen: Armstrong (1991) entwickelte ein Verfahren zur Berechnung von Korrekturfaktoren, die zur Kompensation der geometrischen Effekte in Partikeln verwendet werden. Die Korrekturfaktoren werden erhalten, indem die gegenüber der

Bulk-Phase veränderte Situation bei der Erzeugung der Röntgenstrahlung durch Gleichungssysteme und durch Simulationsrechnungen beschrieben wird. Die Gleichungssysteme modellieren das Eindringen der Elektronen in und den Austritt der Röntgenstrahlen durch spezifische, idealisierte Partikelformen. Zur Berechnung der Korrekturfaktoren müssen Größe, Form und Dichte der Partikel ermittelt werden. Die Partikeldurchmesser sowie die Partikelformen können mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogrammes aus dem Sekundär- oder Rückstreuungselektronenbild bestimmt werden (Abschnitt 2.3). Die jeweilige Partikelhöhe läßt sich durch Kippen der Probe unter Berücksichtigung des Kippwinkels ausmessen und berechnen. Die Partikelhöhe kann auch mit Hilfe der Beschichtung bestimmt werden. Dazu wird die Probe in einem Winkel von  $26.6^\circ$  in die Sputteranlage eingespannt und beschichtet. Die Länge des Partikelschattens, der sich im SE-Bild erkennen läßt, entspricht der doppelten Partikelhöhe. Die Dichten werden mit Hilfe der qualitativen Elementzusammensetzung abgeschätzt. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn zur Analyse der Elektronenstrahl über das gesamte Partikel bewegt wird. Rastert man den Elektronenstrahl oder defokussiert ihn, so reduziert man die Effekte, die aus den Unebenheiten der Partikel resultieren. Während des Rasterns werden die Spektren einzeln von nur einem einzigen Spektrometer aufgenommen, oder es werden für jedes Element möglichst viele Spektrometer verwendet. Die Intensität des Elementsignals sowie die des Untergrundes wird für jedes Element bestimmt. Die k-Werte (Verhältnis von Intensität der Probe zur Intensität des Standards, Genauerer s. Abschnitt 2.2.4.3) werden wie bei der konventionellen ZAF-Korrektur mit Hilfe von Eichstandards bestimmt. k-Werte sowie Größe, Form und Dichte des Partikels werden in das CITZAF<sup>®</sup> Programm (Version 3.03, Armstrong 1995) eingegeben. Nach der Korrektur der geometrischen Effekte und der Matrixkorrektur erhält man die quantitative Zusammensetzung des Partikels. Der relative mittlere Fehler dieser Methode liegt bei 1 - 2%.

Alle drei Methoden (a - c) können Ergebnisse mit hohen Fehlerwerten liefern, wenn sehr heterogen aufgebaute Partikel untersucht werden.

### 2.2.4.2 Durchführung der Messung

Für jedes Element (i) der Partikelprobe wird ein Elementverteilungsbild aufgenommen, auf welchem mehrere Partikel ( $n = 1 - 100$ ) zu sehen sind. Von einem chemisch homogenen und polierten Eichstandard großer lateraler Ausdehnung und Dicke wird für dasselbe Element (i) ebenfalls ein Elementverteilungsbild aufgenommen. Dabei muß für beide Elementverteilungsbilder (Probe und Standard) derselbe Spektrometerkristall verwendet werden. Alle Messungen auf Probe und Standard werden mit gleicher Vergrößerung, gleichem Strahlstrom und gleicher Beschleunigungsspannung vorgenommen. Armstrong (1991) schlägt vor, nur ein Spektrometer für alle Elemente oder besser möglichst viele Spektrometer für je ein Element zu verwenden. Das Verfahren von Armstrong wurde in dieser Arbeit so modifiziert, daß alle zur Verfügung stehenden Kristallspektrometer gleichzeitig für möglichst viele verschiedene Elemente eingesetzt werden. In einem Analysenschritt oder Durchlauf werden verschiedene Elementverteilungsbilder simultan aufgenommen. Dadurch wird eine Reduktion der Analysenzeit erreicht. Zu jedem Durchlauf wird

ebenfalls ein SE- oder BSE-Bild gespeichert. Zu einem späteren Zeitpunkt wird aus einem dieser SE-Bilder Größe, Form und Position der Partikel gewonnen.

Zur weiteren Reduktion der Analysenzeit wurde für die Haupt- und Nebenelemente die Untergrundzählrate nicht bestimmt. Der mittlere Fehler für die Gesamtmessung wird dadurch größer, bleibt aber unter 10% (relativ).

Da der Elektronenstrahl bei der Aufnahme der Elementverteilungsbilder über die Probe gelenkt wird, tritt Spektrometerdefokussierung (Newbury et al. 1991) auf. Besonders in den Randbereichen der Elementverteilungsbilder treten große Intensitätsverluste auf. Die Korrektur der Defokussierung wurde mit Hilfe der Elementverteilungsbilder der Standards und eines DOS-Programmes nach Kluckner et al. (1997) durchgeführt. Später konnte eine windowsfähige und benutzerfreundlichere Version verwendet werden, die im Rahmen einer Studienarbeit im Fachbereich Informatik der Technischen Universität Darmstadt erstellt wurde (Rohs und Kluckner, 1997).

### **2.2.4.3 Quantifizierung**

Die Intensitäten werden aus den Elementverteilungsbildern gewonnen, nachdem die Defokussierung korrigiert wurde. Aus einem SE-Bild wird mit Hilfe der Objekterkennung (Abschnitt 2.3), die weitgehend automatisiert ablaufen kann, ein Bild erzeugt, das sämtliche Partikel in Form, Größe und Position enthält (Bildmaske). Die Position der Partikel, und damit der Bildausschnitt, kann sich ohne Zutun des Bedieners zwischen zwei Meßdurchläufen leicht verändern. Korrigiert man diese Verschiebung nicht, so muß man für jeden Meßdurchlauf eine Bildmaske erstellen. Es wurde in einem Bildverarbeitungsprogramm ein Makro entworfen, das die Verschiebung rückgängig macht (Anhang 5.4.1.5). In diesem Makro wird die Verschiebung der Elementverteilungsbilder aus den jeweiligen SE- oder BSE-Bildern bestimmt, die hierfür genauere Anhaltspunkte als die Elementverteilungsbildern liefern. Ist die Bildmaske einmal erstellt, so werden sämtliche Elementverteilungsbilder der Probe nach aufsteigender Ordnungszahl von dem in dieser Arbeit entwickelten Programm PtCalc eingelesen, das in Borland Turbo C++<sup>®</sup> geschrieben wurde. Eine Ausnahme bildet das Element Sauerstoff, das zuletzt eingelesen wird. Danach werden in der gleichen Reihenfolge die Standardbilder eingelesen. Zur Berücksichtigung der instrumentellen Faktoren werden die k-Werte (Verhältnis von Intensität der Probe zur Intensität des Standards) für jedes Partikel (i) nach folgender Prozedur berechnet:

- a) Die Zahl der Impulse der Bildpunkte eines Partikels (i) werden zur Intensität für das Partikel  $I(p_{i,j})$  aufsummiert. Dies geschieht für jedes Partikel und für jedes Element (j) gesondert. Wenn die mittlere Zahl der Impulse des Substrates im Verhältnis zur mittleren Zahl der Impulse des Partikels hoch ist ( $> 5\%$ ), dann wird die mittlere Zahl der Impulse des Substrates von der des Partikels abgezogen.
- b) Die mittlere Zahl der Impulse der Standardelementverteilungsbilder  $I(St_j)$  ergibt sich aus der Summe der Impulse dividiert durch die Gesamtzahl der Bildpunkte. Diese Berechnung wird für jedes analysierte Element durchgeführt.

- c) Die k-Werte ergeben sich dann zu:

$$k_{i,j} = \frac{I(p_{i,j})}{I(St_j) * P_i}$$

Gleichung 2-1: i = Partikelnummer, j = Element,  $I(p_{i,j})$  = Zahl der Impulse des i-ten Partikels und des j-ten Elementes,  $I(St_j)$  = mittlere Zahl der Impulse des j-ten Verteilungsbildes und  $P_i$  = Anzahl der Pixel von Partikel i.

Da Probe und Standard meist mit unterschiedlichen Meßzeiten analysiert werden, muß man den Meßzeitunterschied mit Hilfe eines Wichtungsfaktors berücksichtigen.

- d) Die errechneten k-Werte sowie die vorher bestimmten Parameter wie Größe, Form und Dichte der Partikel werden zur Korrektur der Geometrie- und Matrixeffekte mit dem Programm PtCalc zusammengestellt und für das CITZAF-Programm lesbar abgespeichert.
- e) Die Partikel-ZAF-Korrektur nach Armstrong (1991) wird mit Hilfe des CITZAF-Programmes (Vers. 3.03) durchgeführt.

Eine Anleitung für die Benutzung des PtCalc-Programmes findet man in Anhang 5.4.3. Zur weiteren Erläuterung wurde der 5-teilige Ablauf in Abbildung 2-3 skizziert.

Mit der ursprünglichen Version des CITZAF-Programmes können maximal 14 Elemente einer Probe analysiert werden. Da das hier entwickelte Verfahren im Rahmen zweier Diplomarbeiten (Höflich (1997) und Gunst (1997) bzw. Höflich et al. und Gunst et al. in Arbeit) an realen Proben getestet wurde, zeigte es sich, daß die maximale Zahl der Elemente auf 30 erhöht werden mußte. Das neu kompilierte Programm befindet sich auf der beigelegten CD.

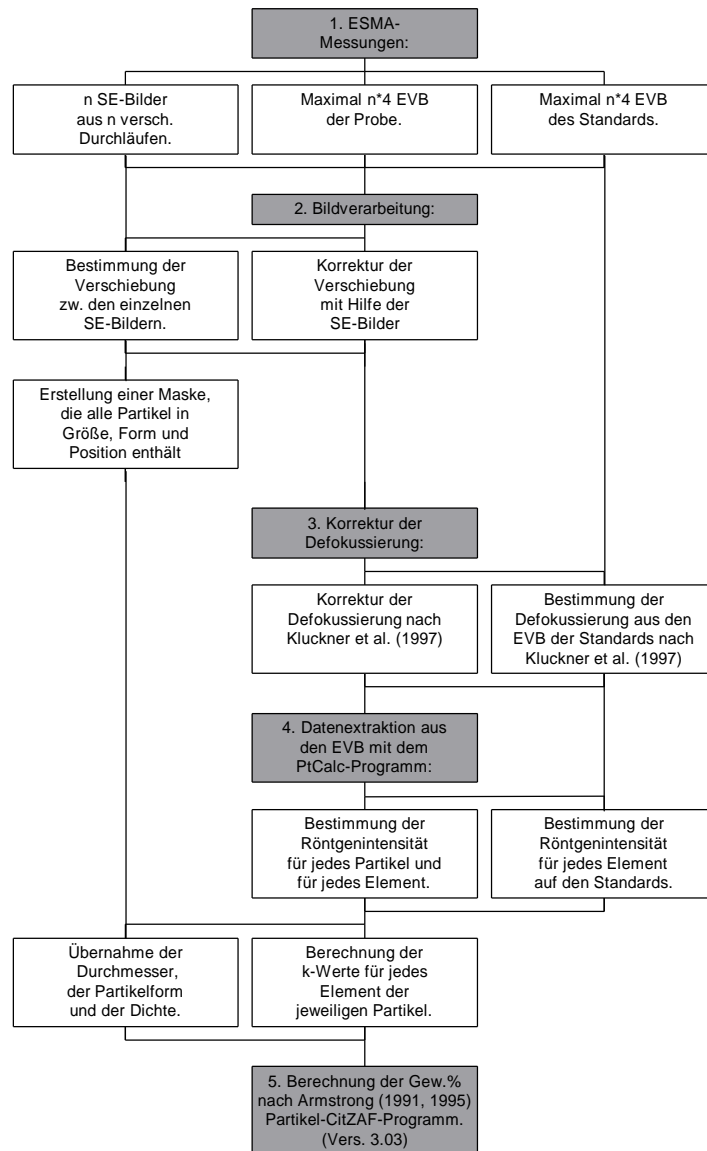


Abbildung 2-3: Abfolge der Partikelanalyse. Das Flußdiagramm ist in 5 verschiedene Bereiche gegliedert. Bereich 1) Aufnahme der Elementverteilungs-(EVB)- und Sekundärelektronen-(SE)-bilder, Bereich 2) Behandeln der Bilder mit Hilfe der Bildverarbeitung, Bereich 3) Korrektur der Defokussierung, Bereich 4) Auslesen und Weiterverarbeiten der Daten aus den Elementverteilungsbildern, Bereich 5) Ausführen der Partikel-ZAF-Korrektur. PtCalc ist das Programm zur Auswertung der Partikelmeßdaten. k-Wert siehe Gleichung 2-1.

#### 2.2.4.4 Fehlerbetrachtung

Bei der Berechnung der Partikelzusammensetzung nach Armstrong (1991) geht neben der Anzahl der Impulse auch der Partikelradius, die Partikeldichte und die Partikelform ein. Zur Abschätzung des Fehlers wird daher auch der Einfluß dieser Größen auf die chemische Zusammensetzung betrachtet.

**Einfluß des Radius:** Der Fehler der Radiusbestimmung wird in Abschnitt 2.3.3 abgeschätzt. Sein maximaler Wert liegt bei 12%. Für den Großteil der Fälle, das heißt für isometrische Partikel wird der Fehler bei 1-2% liegen (Abschnitt 2.3.3). Die Abweichung der Zusammensetzung wird für Olivin-Partikel bei variierendem Radius in Tabelle 2-2 abgeschätzt.

Tabelle 2-2: Absolute Abweichung (Abw.) von der tatsächlichen Olivin-Zusammensetzung (Zusam.) durch Variation des Durchmessers.

$\Delta$ Radius		-12%	-2%	+2%	+12%
Element	Nominale Zusam.	Abw. [Gew.%]	Abw. [Gew.%]	Abw. [Gew.%]	Abw. [Gew.%]
Mg	29.42	-0.58	-0.17	0.17	0.51
Si	19.12	-0.72	-0.20	0.20	0.61
Fe	7.43	0.00	0.27	-0.14	0.14
O	43.43	0.71	0.14	-0.16	-0.64

Die Abweichung liegt zwischen  $-0.7$  und  $0.7$  Gew.% absolut. Die Abweichungen der Zusammensetzung sind bei gleichem Betrag, aber unterschiedlichem Vorzeichen der Größenvariation zwar gegenläufig aber nicht unbedingt gleich groß. Bei hinreichend genauer Bestimmung der Partikelgrößen, wie sie mit Hilfe der Objekterkennung gewährleistet werden kann, ist der Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Partikel gering.

**Einfluß der Partikelform:** Im Partikel-CITZAF-Programm sind verschiedene Partikelgeometrien implementiert. Da in dem entwickelten Verfahren möglichst viele Spektrometer gleichzeitig verwendet werden, muß eine gegenüber allen gleichzeitig eingesetzten Spektrometern symmetrische Partikelform ausgesucht werden. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Partikel als Kugeln betrachtet werden.

**Einfluß der Dichte:** Die Dichte ist für chemisch homogene Partikel bekannter Zusammensetzung leicht zu bestimmen. Für Aerosolpartikel, die Hohlräume haben können und chemisch nicht homogen sein müssen, ist die Bestimmung der Dichte problematischer. Zur Abschätzung des Fehlers, der sich aus der Variation der Dichte ergibt, wurden ebenfalls Olivin-Partikel ( $3.35 \text{ g/cm}^3$ ) verwendet.

Tabelle 2-3: Abweichung (Abw.) von der tatsächlichen Olivin-Zusammensetzung (Zusam.) durch Variation der Dichte.

$\Delta$ Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		-2	-1	-0.5	+0.5	+1	+2
Element	Nominale Zusam.	Abw. [%]	Abw. [%]	Abw. [%]	Abw. [%]	Abw. [%]	Abw. [%]
Mg	29.42	-4.31	-1.93	-0.78	0.64	1.19	2.04
Si	19.12	-4.55	-2.1	-0.92	0.77	1.48	2.66
Fe	7.43	2.32	1.5	0.14	0.00	0.41	1.64
O	43.43	4.56	1.99	0.92	-0.8	-1.56	-2.84

Die Abweichungen von den tatsächlichen Konzentrationen liegen, wie Tabelle 2-3 zeigt, zwischen  $-4$  bis  $5$  Gew.% absolut. Elemente mit einer höheren Ordnungszahl werden weniger stark beeinflusst als solche mit niedrigerer Ordnungszahl. Die Abweichung wird um so höher, je stärker die Dichte erniedrigt wird.

**Relativer Fehler:** Das beschriebene Verfahren wurde unter anderem mit Olivin-Partikeln bekannter Zusammensetzung überprüft. Zur Messung werden die Olivin-Partikel auf Glaskohlenstoffträgern suspendiert. Dazu gibt man eine Mikrospatelspitze des Partikelpulvers in ein Schnappdeckelglas, setzt wenige Milliliter Toluol (p.a.) zu und läßt die Partikel einige Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Mit einer Pipette wird die Suspension auf den Probenträger aufgetragen. Nach kurzem Antrocknen kann die Prozedur wiederholt werden. Anschließend werden die Proben mit Kohlenstoff bedampft. Die Durchmesser der Partikel lagen zwischen  $0.8\ \mu\text{m}$  und  $6\ \mu\text{m}$ . Ihre Dichte wird auf  $3.35\text{g/cm}^3$  festgesetzt. Die erste Spalte von Tabelle 2-4 zeigt die nominelle Zusammensetzung des Olivins.

Tabelle 2-4: Olivin-Partikel, deren chemische Zusammensetzung mit verschiedenen Methoden bestimmt wurde. Der Mittelwert ist in Gewichts-% und der relative Fehler ist in % angegeben. N = Anzahl der analysierten Partikel. <sup>1</sup>Weinbruch et al. (1990), <sup>2</sup>Rohr (1996) und <sup>3</sup>diese Arbeit. NAA = Neutronenaktivierungsanalyse.

	Zusammensetzung mittels NAA <sup>1</sup>	konventionelle Analyse mit ZAF-Korrektur <sup>2</sup>		konventionelle Analyse mit Partikel-ZAF-Korrektur <sup>2</sup>		Elementverteilungsbilder mit Partikel-ZAF-Korrektur <sup>3</sup>	
	Gew. %	Gew. %	Rel. Fehler [%]	Gew. %	Rel. Fehler [%]	Gew. %	Rel. Fehler [%]
Mg	29.42	28.23	4.08	30.04	2.1	27.22	7.5
Si	19.12	16.22	15.2	18.72	2.1	19.04	0.4
Fe	7.43	6.35	14.5	7.55	1.6	7.08	4.7
O	43.43	49.19	13.3	43.71	0.6	46.66	7.5
$\Sigma$	99.4	99.99		100.02		100	
N		9		9		14	

Die zweite Spalte gibt die Resultate der konventionellen Analyse ohne Berücksichtigung der geometrischen Effekte an. Der relative Fehler der Mittelwerte kann bis zu 15% betragen. Ohne Partikelkorrektur kann er aber auch durchaus bei  $\pm 70\%$  liegen (Armstrong, 1991). Führt man hingegen die Analyse und die Korrektur nach Armstrong durch, so werden die relativen Fehler der Mittelwerte, wie in Spalte 3 gezeigt, auf wenige Prozent reduziert. In der vierten Spalte sind die Ergebnisse des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens aufgeführt. Der mittlere Fehler für Olivin-Partikel lag bei maximal 7.5%.

#### 2.2.4.5 Ausblick

Die Automatisierung konnte erfolgreich durchgeführt werden. Zur quantitativen Analyse muß der Abstand der Teilchen 2-3  $\mu\text{m}$  betragen. Dies hat zur Folge, daß der Raum zwischen den Partikeln etwa 80-90% ausmacht. Dadurch gehen auch 80-90% der Meßzeit verloren. Der Zeitaufwand der Automatisierung kann drastisch verbessert werden, wenn der Elektronenstrahl nur die Partikel und nicht den gesamten Probenausschnitt abtastet. Dazu müßte die Strahlsteuerung der Mikrosonde so modifiziert werden, daß nur die Partikel gerastert werden. Die Positionen und Partikelgrößen dagegen können wieder durch die Objekterkennung bestimmt werden.



## 2.3 Bildverarbeitung

Das Erkennen von Objekten und Strukturen im Alltag oder auf Bildern umfaßt komplizierte Abstraktionsprozesse im menschlichen Gehirn. Soll zur automatischen Objekterkennung die Bildverarbeitung eingesetzt werden, so muß dieser komplizierte Vorgang durch Kombination von vergleichsweise einfachen Operationen bewerkstelligt werden. Die Operationen erzeugen aus dem Ausgangsbild (numerische Darstellung) eine symbolische Darstellung, in der die Anzahl der Objekte sowie ihre Parameter, wie z.B. ihre Größe, abrufbar sind. Für die Objekterkennung wichtige Befehle sowie Kombinationen von Operationen werden in diesem Abschnitt beispielhaft vorgestellt werden. In meiner Diplomarbeit (Wentzel, 1994) wurden ebenfalls häufig verwendete Bildoperationen behandelt. Im übrigen wird auf die Literatur verwiesen (Voss und Süße, 1991; Gonzales und Woods, 1993; Radig, 1993; Steinbrecher, 1993; Murray und van Ryper, 1994; Russ, 1995).

### 2.3.1 Operationen der Bildverarbeitung

Zur Objekterkennung wurde auf das Bildverarbeitungsprogramm Optimas (Vers. 6.1, Windows) zurückgegriffen. Befehle und Operationen, die nicht in Optimas implementiert waren, wurden mit Hilfe der diesem Programm eigenen C-ähnlichen Makrosprache erzeugt. Die wichtigsten Makro-Dateien sind in Anhang 5.4.1 aufgeführt. Die extrahierten Bilddaten wurden mit Microsoft Excel® zur Bestimmung der Größenverteilungen weiterverarbeitet und zusammen mit den Elementinformationen in komprimierter Form dargestellt. Bevor einige Beispiele zur Objekterkennung gezeigt werden, sollen die für diese Arbeit wichtigen Befehle kurz erläutert werden.

**Kontrastverbesserung und Tiefpaßfilterung:** In der Kontrastverbesserung wird sichergestellt, daß der gesamte Farbwertbereich des Bildes ausgenutzt wird. Bei einer Tiefpaßfilterung wird durch Mittelwertbildung oder durch Ermittlung des Median das Signal/Untergrundverhältnis durch Unterdrücken des Rauschens verbessert.

**Binärisieren:** Unter dieser Operation versteht man die Umwandlung eines Farbwertbildes in ein zweifarbiges bzw. Schwarz-Weiß-Bild. Das Binärisieren von Farbwertbildern wird durch verschiedene Schwellenwert-Operationen (s.u.) realisiert. Binärisierte Bilder werden im folgenden als Objektmasken bezeichnet. Aus ihnen wurde die Anzahl sowie die Größen- und Formparameter der Partikel bestimmt. Vor dem Binärisieren können die Bilder einer Tiefpaßfilterung (s. dort) und einer Kontrast- und Helligkeitsoptimierung (s. dort) unterzogen werden. Dadurch läßt sich die Genauigkeit der Objektmaske bezüglich der Größe und Anzahl der Objekte erhöhen.

**Schwellenwert-Operation:** Mit diesem Befehl lassen sich Objekte mit Hilfe eines Schwellenwertes  $\lambda$  (engl. threshold) in Objekte und Objektträger zerlegen. Alle Bildpunkte, die einen Farbwert haben, der größer als besagter Schwellenwert ist, gehören dem Objekt an, während die Bildpunkte, deren Farbwert kleiner ist, zum Objektträger gehören. In dem neu entstehenden Bild werden alle Bildpunkte der Objekte auf den Farbwert Eins gesetzt, während alle anderen Bildpunkte den Farbwert Null bekommen. Als Ergebnis erhält man ein binäres Bild.

$$I'(x, y) = 1, \text{ falls } I(x, y) \geq I$$

$$I'(x, y) = 0, \text{ sonst}$$

Gleichung 2-2: Formale Beschreibung der Schwellenwert-Operation. Mit  $I(x, y)$  = Farb- bzw. Grauwert des Ausgangsbildes an der Position  $x, y$  und  $I'(x, y)$  = Farb- bzw. Grauwert des binären Bildes an der Position  $x, y$ .

Die Schwellenwert-Operation läßt sich noch verfeinern. Damit z.B. ein Bildpunkt bzw. mehrere Bildpunkte als Objekt erkannt werden, muß nicht nur der Farbwert über dem Schwellenwert liegen, sondern das Objekt muß außerdem eine Mindestgröße haben. Auf diese Weise werden einzelne Punkte, die z.B. durch einen hohen Untergrund oder durch Kanteneffekte an den Filterporen über dem Schwellenwert liegen, aus der Liste der Objekte gelöscht. Auch lassen sich z.B.  $n$  Schwellenwerte einführen. Man erhält dann ein  $n+1$  farbiges Bild, das  $n+1$  verschiedene Klassen von Objekten oder Strukturen enthält.

**Erosion/Dilatation:** Die Anwendung dieser Operatoren verändert nach Gonzalez (1993, S. 518) die Gestalt eines Bildobjektes in der Weise, daß kleine Details verschwinden, während die charakteristischen Informationen des Bildes beibehalten werden. Beide Operationen werden sowohl auf binäre Bilder als auch auf Grauwertbilder angewendet. Zur Durchführung des Befehls wird auf jeden Punkt  $(x, y)$  des Bildes nacheinander ein sogenannter Kernel, den man auch als mobiles Element bezeichnet, gelegt.

$$\begin{array}{ccc} x-1, y+1 & x, y+1 & x+1, y+1 \\ x-1, y & x, y & x+1, y \\ x-1, y-1 & x, y-1 & x+1, y-1 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ccc} & & x, y+1 \\ x-1, y & x, y & x+1, y \\ & & x, y-1 \end{array}$$

Gleichung 2-3: Beispiele für zwei häufig verwendete Kernels. links) quadratischer Kernel. rechts) kreuzförmiger Kernel. Mit Hilfe eines Kernels wird für den Bildpunkt  $x, y$  ein neuer Farbwert, unter Berücksichtigung seiner Nachbarn, berechnet.

Der jeweilige Bildpunkt wird, unter Einbeziehung seiner Nachbarn, einer mathematischen Operation unterworfen. Diese Operation wird Punkt für Punkt mit den Farbwerten des Ausgangsbildes durchgeführt. Dabei hat die Anzahl der Nachbarn als auch die Form des Kernels einen Einfluß auf das Ergebnis. Je größer ein Kernel ist, desto mehr Details eines Bildes verschwinden. Bei der Erosion nun wird der kleinste Farbwert, der sich innerhalb eines mobilen Elementes befindet, als neuer Farbwert auf Punkt  $(x, y)$  gesetzt.

$$I'(x, y) = \text{Min}\{I(n, m)\}$$

Gleichung 2-4: Rechenanweisung für die Erosion. Die Indizes  $n$  und  $m$  durchlaufen alle Werte der Bildpunkte  $x, y$ .

Die Erosion verkleinert die hellen Bereiche (hohe Pixelwerte) und vergrößert die dunklen (kleine Pixelwerte). Da die kleinen, hellen Bereiche schneller verschwinden als die großen, kann dieser Befehl verwendet werden, um Bereiche, die nur wenige Pixel groß sind, zu eliminieren. Man kann diese Methode als eine Art Tiefpaßfilterung auffassen.

Die Dilatation unterscheidet sich von der Erosion darin, daß nicht der kleinste Farbwert, sondern der größte Farbwert des Kernels auf die „mittlere“ Position  $(x, y)$  gesetzt wird.

$$I'(x, y) = \text{Max}\{I(m, n)\}$$

Gleichung 2-5: Rechenanweisung für die Dilatation. Die Indizes n, m durchlaufen alle Werte der Bildpunkte x,y

Die Erosion liefert für binäre Bilder den Teil des Ausgangsbildes, der vom Kernel vollständig bedeckt wird. Das Ergebnisbild stellt die Schnittmenge zwischen Originalbild und dem Bild, das durch das mobile Element erzeugt wurde, dar. Die Dilatation dagegen liefert die Vereinigungsmenge von Originalbild und Kernel. Die Wirkung beider Befehle ist zwar gegenläufig, aber nicht invers. Das heißt, eine durchgeführte Dilatation kann nur teilweise durch eine Erosion kompensiert werden und umgekehrt.

**Watershed-Operation:** Der Watershed-Befehl (Russ, 1995, S. 435) wird vor allem verwendet, um konvexe, miteinander verbundene Objekte voneinander zu trennen. Die Wirkungsweise dieser Segmentierung kann man sich wie folgt veranschaulichen: Das Bild besteht aus erhabenen Objekten unterschiedlicher Höhe, die durch Täler voneinander getrennt sind. Läßt man nun einen imaginären Grundwasserspiegel langsam ansteigen, so werden die Täler von ihrem tiefsten Punkt aus überschwemmt. Es bilden sich kleine Seen, die sich bei steigendem Wasserspiegel zu größeren Seen vereinigen. Wird eine Verbindung zwischen zwei Tälern hergestellt, so erzeugt die Watershed-Operation einen „Damm“, damit beide Täler/Seen voneinander getrennt bleiben. Diese „Dämme“ werden zur Segmentierung verwendet.

**Kalibrierung:** Jedes eingelesene SE-Bild wird spätestens vor der Datenextraktion anhand des Bildmaßstabes kalibriert. Dazu gibt es den Befehl <Calibrate Spatial> im Menü <Data>. Der Maßstab wird menügeführt in der entsprechenden Größeneinheit ausgemessen. Auch die Neigung einer Probe kann bei der Kalibrierung berücksichtigt werden. Dazu trägt man den Kosinus des Winkels unter <Calibrate Spatial> ein. Die Kalibrierung jeder Vergrößerung kann in der Konfigurationsdatei abgespeichert werden, so daß die Kalibrierung nur einmal vorgenommen werden muß.

**Größen und Formparameter:** Unter dem Befehl <Data Collection Sets> im Menüpunkt <Data> lassen sich aus einer Reihe von Parametern alle gewünschten Meßparameter zu einem Set zusammenstellen, das sich ebenfalls in der Konfigurationsdatei speichern läßt. Die gesamte Auflistung der Parameter, die in Optimas implementiert sind, findet sich im Benutzerhandbuch von Optimas (Optimas User Guide, 1996, S. 449). Zur Größenbestimmung der Partikel wurden die Parameter Projektionsfläche bzw. Äquivalentradius ausgewählt.

Projektionsfläche: <mArArea> errechnet die Projektionsfläche eines Objektes.

Äquivalentradius: <mArAreaEquivDiameter>/2 errechnet aus der Projektionsfläche den sogenannten Äquivalentradius. Die Projektionsfläche eines Objekts/Partikels wird einer Kreisfläche der gleichen Größe gleichgesetzt. Aus dieser Kreisfläche wird der Radius, der sogenannte Äquivalentradius, ermittelt. Aus Gründen, die in Abschnitt 2.3.3. näher erläutert werden, wurde der Äquivalentradius nicht aus der Projektionsfläche, sondern aus dem abgeschätzten Partikelvolumen berechnet. Das Partikelvolumen ergab sich aus der Projektionsfläche und der Partikelhöhe.

### 2.3.2 Anwendung ausgewählter Bildoperationen

Objekte in kontrastreichen Grauwertbildern lassen sich leicht erkennen, in dem man das Bild durch Setzen eines Schwellenwertes binärisiert. Das Ergebnis läßt sich verbessern, wenn vor dem Binärisieren die Bilder einer Kontrast- und Helligkeitsoptimierung sowie einer Tiefpaßfilterung unterzogen werden. Schwieriger ist die Auswertung, wenn Partikel so dicht nebeneinanderliegen, daß sie sich berühren, und sie dadurch nicht als getrennte Objekte erkennbar sind. Die Trennung solcher Objekte kann nach dem Binärisieren des Grauwertbildes durch morphologische Operationen wie der Erosion und der Dilatation oder durch die Watershed-Operation erfolgen.

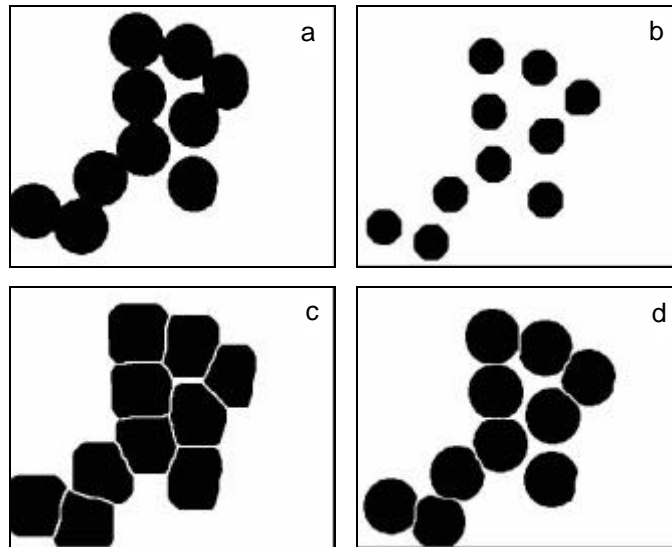


Abbildung 2-4: Trennung der Objekte (schwarz) mit Hilfe der Erosion und Dilatation. a) Binärisiertes Ausgangsbild der verbundenen Objekte. b) Erodirtes Bild, in dem alle Objekte einzeln vorliegen. c) Bild mit aufgeweiteten Objekten. d) Kombination von Bild a und c mit dem AND-Befehl.

Sind etwa gleich große Partikel auf dem Probenträger vorhanden, so wird folgende Vorgehensweise gewählt. Die Objekte des binärisierten Bildes werden solange erodiert, bis alle Objekte voneinander getrennt sind. Jedes Objekt, dessen Größe einem Bildpunkt entspricht, wird nicht weiter erodiert. Einmal erkannte Objekte also können durch die Erosion nicht mehr ausgelöscht werden. Sind alle Objekte voneinander getrennt, so werden die Objekte mit dem Dilatations-Befehl wieder aufgeweitet. Dabei stoppt die Dilatation automatisch an den Punkten, an denen sich 2 Objekte zu überlagern beginnen, so daß einmal getrennte Objekte nicht wieder verbunden werden. Dieses so erzeugte Bild wird mit dem eingangs binärisierten Ausgangsbild mit Hilfe des AND-Befehls (Gonzales und Woods, 1993, S. 47) kombiniert. Man erhält das Ausgangsbild mit voneinander getrennten Objekten. Die Watershed-Operation (Russ, 1995, S. 435) hingegen wird vor allem verwendet, um konvexe, miteinander verbundene Objekte unterschiedlicher Größe voneinander zu trennen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 2-5 Flugaschepartikel abgebildet, die aus einem Elektroabscheider des Kohlekraftwerkes in Lethabo (Südafrika) stammen. Einige kleinere Teilchen werden durch Partikel mit größeren Radien überdeckt. Außerdem agglomerieren kleinere Teilchen mit größeren.

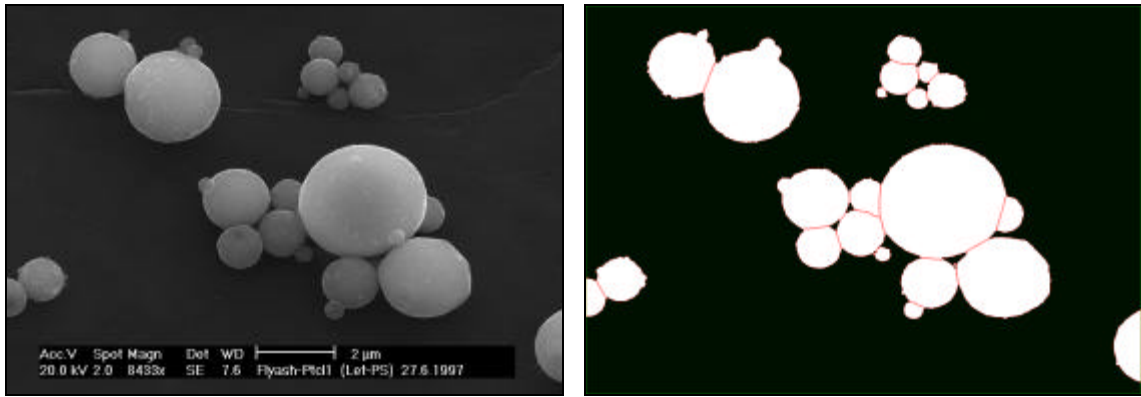
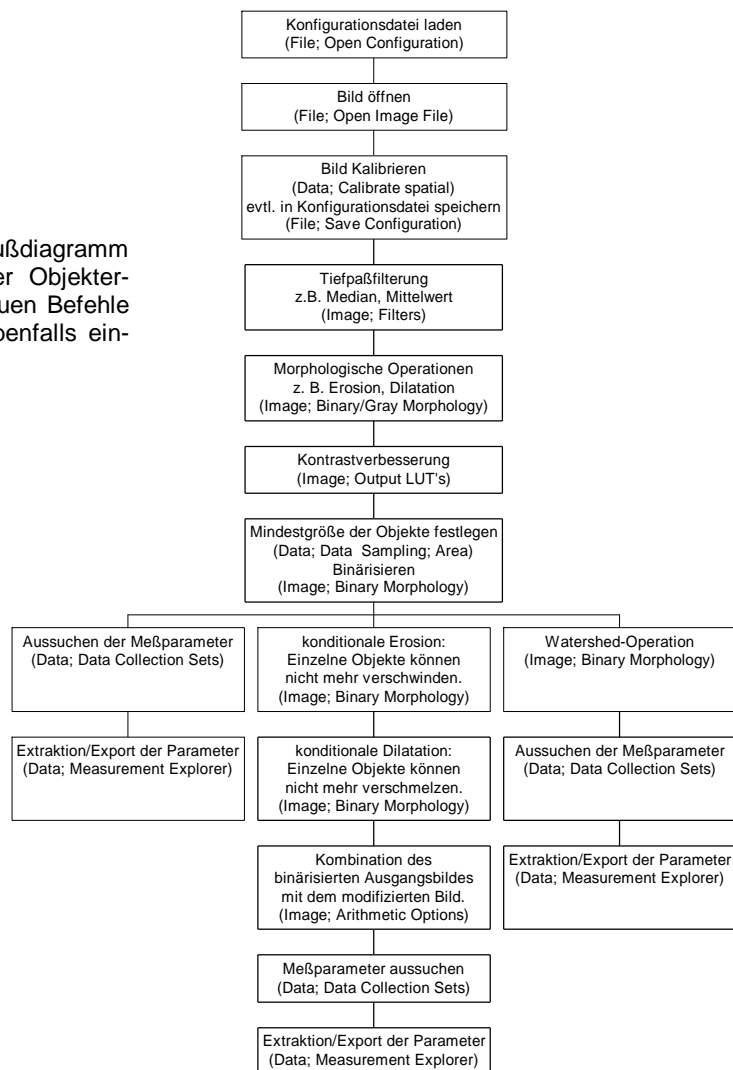


Abbildung 2-5: links) SE-Bild von agglomerierten Flugaschepartikeln aus dem Lethabo Kohlekraftwerk, Südafrika. rechts) Binärisiertes und segmentiertes SE-Bild der Flugaschepartikel. Mit Hilfe der „Watershed“-Operation werden die agglomerierten Teilchen voneinander getrennt und als einzelne Objekte erkannt.

In Abbildung 2-5 (rechts) sind die durch die Watershed-Operation getrennten Objekte rot umrandet abgebildet. Man sieht hier wie die Teilchen gut voneinander getrennt werden können, wenn sie nebeneinander liegen und sich leicht berühren.

Abbildung 2-6: Flußdiagramm zur Erläuterung der Objekterkennung. Die genauen Befehle in Optimas sind ebenfalls eingefügt.



Ist die Überlappung der Teilchen größer, so werden sie zwar noch als einzelne Objekte erkannt, die automatisierte Größenbestimmung jedoch ist dann mit einem größeren Fehler behaftet. Bei ungenügender Genauigkeit, können diese Objekte in Optimas per Hand nachträglich korrigiert werden. Die Randpartikel rechts und links im Bild werden nicht zur Größenbestimmung herangezogen, da sie nicht vollständig abgebildet sind.

### 2.3.3 Fehlerdiskussion

Die Partikel wurden mit einem Elektronenmikroskop abgebildet. Die Größen wurden anschließend mittels Bildverarbeitung errechnet. Bei der Größenbestimmung müssen drei verschiedene Beiträge zum Gesamtfehler betrachtet werden:

- a) *Fehler bedingt durch das verwendete Elektronenmikroskop:* Die Richtigkeit der Partikelabbildung im SE-Bild wurde anhand von  $\text{SiO}_2$ -Standardpartikeln, deren mittlerer Radius mit 0.05, 0.1, 0.3 und 0.6  $\mu\text{m}$  angegeben ist, überprüft. Diese Partikel werden unter dem Namen Monosphere von der Firma Merck vertrieben. In Abbildung 2-7 ist die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den Herstellerangaben für Teilchen mit Radien von 0.05  $\mu\text{m}$  zu sehen. Der relative Fehler wird mit  $\approx 1\%$  abgeschätzt.

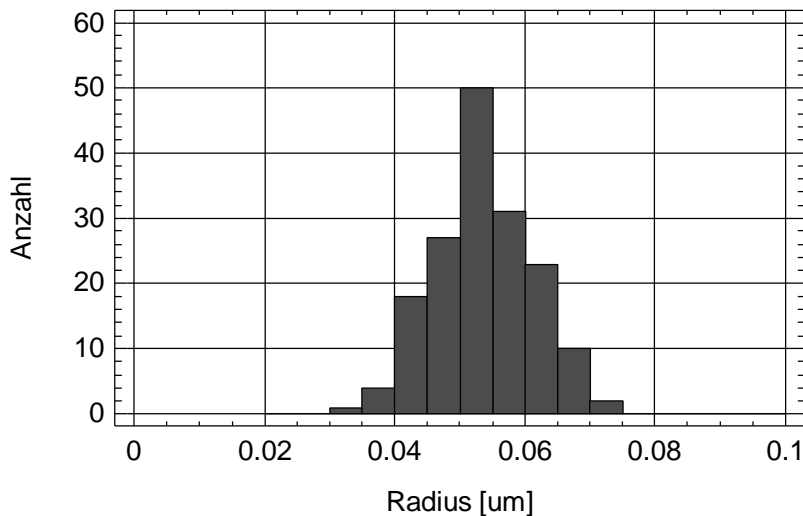


Abbildung 2-7: Größenverteilung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel. Experimenteller Mittelwert = 0.054  $\mu\text{m}$ , Standardabweichung = 0.0074. Nominaler Mittelwert = 0.05  $\mu\text{m}$ .

- b) *Fehler bei der Objekterkennung:* Bei der Objekterkennung werden die Partikelgrenzen festgelegt. Durch den Bediener können dabei Abweichungen von der tatsächlichen Partikelgröße auftreten. Um die Größe dieser Abweichung abzuschätzen, wurden die Radien der Partikel mehrfach bestimmt. Dazu wurden ebenfalls die oben erwähnten  $\text{SiO}_2$ -Standardpartikel verwendet. Die Abweichung der Radien lag zwischen 0.1 und 2%. Da der Fehler auch eine Funktion der Pixelanzahl eines Partikels ist (s. Gleichung 2-6), gelten diese Werte unter der Voraussetzung, daß die Gesamtpixelzahl eines Partikels mindestens 50 Bildpunkte beträgt. Sind die Partikel wesentlich kleiner als 50 Pixel, so läßt sich der Fehler – wie sonst natürlich auch – nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung aus den fehlerbehafteten Größen ableiten.

Dabei wird angenommen, daß der Fehler der Schrittweite des Elektronenstrahls zu vernachlässigen ist.

$$\Delta r = \frac{\text{Schrittweite}}{\sqrt{P \cdot n(\text{Pixel})}} * \Delta n(\text{Pixel})$$

Gleichung 2-6:  $\Delta r$  ist der Fehler des Radius.  $N(\text{Pixel})$  entspricht der Partikelgröße in Pixeln.  $\Delta n(\text{Pixel})$  entspricht der Unsicherheit bei der Größenbestimmung.

Der Fehler  $\Delta r$  kann bei einem Partikel, welches in dem SE-Bild nur wenige Pixel abmißt, leicht 50% betragen.

- c) *Fehler durch nicht-isometrische Partikelformen:* Die Radien von Partikeln, deren Länge und Breite ihrer Höhe entsprechen (isometrische Partikel) können einfach aus der projizierten Partikelfläche berechnet werden. Für Partikel, deren Projektionsfläche quadratisch ist, läßt sich der Fehler aus dem Verhältnis Seitenlänge/Höhe angeben. Wie man in Tabelle 2-5 sieht, ist der Äquivalentradius um die Hälfte kleiner, wenn die Höhe des Partikels einem Zehntel seiner Seitenlänge entspricht. Ist die Projektionsfläche nicht quadratisch, so ist der Fehler ähnlich hoch. Aus diesem Grund wurden die Partikelradien von nicht-isometrischen Partikeln aus dem Äquivalentvolumen und nicht anhand der Partikelflächen bestimmt. Die Projektionsflächen der nicht-isometrischen Teilchen wurden mit der jeweiligen Partikelhöhe multipliziert. Es reduziert sich der Fehler auf die Bestimmung der effektiven Partikelhöhe. Bei wenig gezackten Teilchen ist dieser Fehler klein (etwa 2%) bei rauen Teilchen (Rauigkeit > 1 µm) liegt er schätzungsweise bei maximal 10%.

Tabelle 2-5: Verhältnisse zwischen Partikelfläche und Partikelhöhe sowie die sich daraus ergebenden Fehler in der Radienbestimmung.

Partikelfläche (a*a) = 25			Äquivalentradius des 25*5 Partikels = 1.55				
Partikelhöhe (c)	5	4	2	1	0.8	0.6	0.5
c/a	1	0.8	0.4	0.2	0.16	0.12	0.1
tatsächlicher Radius /1.55 [%]	1	0.93	0.74	0.58	0.54	0.49	0.46

Der maximale Gesamtfehler bezüglich der Größenbestimmung ergibt sich mit 12% aus der Summe der Einzelfehler. Da in Größenverteilungen die Teilchen gemäß ihrer Größe in Klassen eingeteilt werden und der Abstand zwischen den Intervallgrenzen im Mittel sehr viel größer ausfällt als der maximale Gesamtfehler, muß eine Abweichung von 12% bei der Einzelbestimmung in der Größenverteilung nicht von Bedeutung sein.

Neben der Größenbestimmung ist auch die Anzahlbestimmung fehlerbehaftet. Die Fehler der Anzahlbestimmung sind mit denen der Größenverteilung verbunden. Wenn zum Beispiel zwei oder n Teilchen als eines bzw. m Teilchen identifiziert werden, so hat das Auswirkung auf die Anzahl und die Größen der Partikel. Dieser Fehler tritt vor allem auf, wenn die Teilchen auf dem

Filter durch Überbelegung agglomerieren. Das Ausmaß dieses Fehlers ist eine Funktion der Überbelegung und ist unter anderem Thema dieser Arbeit. Dieses Problem wird in Abschnitt 4.2 näher behandelt.

## **2.4 Verbrennungsexperimente**

In einem für Soweto typischen Ofen, einer Stahltonne mit Luftlöchern, wurde unter realistischen Bedingungen Kohle verbrannt. Die Kohle wurde mit einigen Holzscheiten entzündet. Die partikulären Bestandteile des Abgases wurden etwa 2 m über der Tonne mit Hilfe der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Filtervorrichtung gesammelt. Während der Entzündungsphase (Niedertemperaturphase), der Hochtemperaturphase und während der Ausklingphase wurden Proben genommen. Die Proben wurden anschließend mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop untersucht.



### 3 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Soweto-Proben besprochen. Die wichtigsten Informationen wurden aus SE-Bildern und EDX-Spektren gewonnen. Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 zeigen SE-Bilder von zwei typischen Proben aus Chiawelo (Winter- und Sommerprobe).

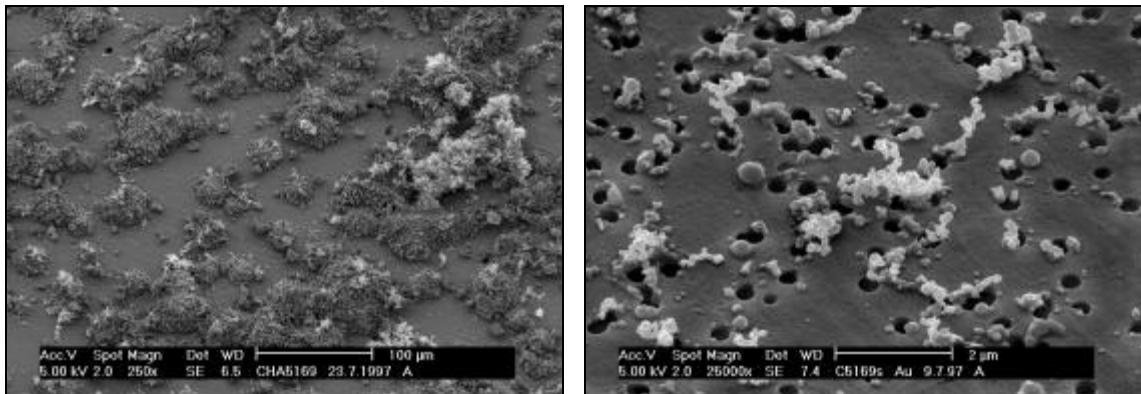


Abbildung 3-1: Grober und feiner Filter der Winterprobe aus Chiawelo. links) Die kohlenstoffhaltigen Riesenteilchen bedecken fast die gesamte Filterfläche. rechts) Partikel und Poren des feinen Filters

Den Filter erkennt man als glatte, graue Fläche, von der sich die Partikel als stärker strukturierte und/oder hellere Objekte abheben. Auf dem groben Filter (Abbildung 3-1, links) sind vor allem große kohlenstoffdominierte Agglomerate aus kugelförmigen Teilchen zu sehen. Auf dem feinen Filter (Abbildung 3-1, rechts) befinden sich neben den typischen Rußpartikeln auch kugelförmige Teilchen aus Verbrennungsprozessen. Die Poren des Filters erscheinen als runde und schwarze Bereiche. Beide SE-Bilder sind mit niedriger Beschleunigungsspannung (5 kV) aufgenommen, wodurch das SE-Signal besonders oberflächenempfindlich wird und sich die Rußpartikel als besonders helle Bereiche hervorheben lassen.

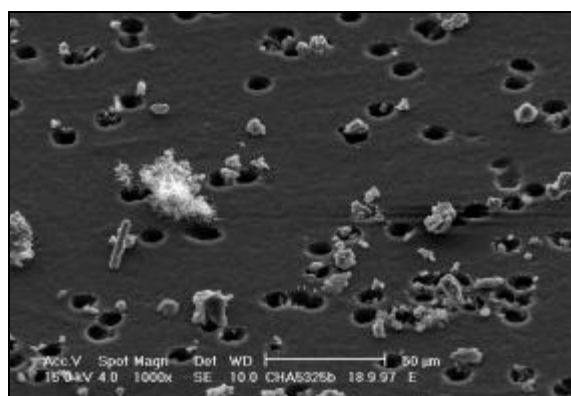


Abbildung 3-2: Grober Filter der Sommerprobe aus Chiawelo.

Im Vergleich zur Winterprobe findet man auf dem groben Filter der Sommerprobe hauptsächlich Mineralstaubpartikel (Abbildung 3-2 und Abschnitt 3.2.1.2). Die Größen der Partikel sind dem jeweiligen Maßstab am unteren Bildrand der SE-Bilder zu entnehmen.

Jedes auf den SE-Bildern abgebildete Partikel wurde untersucht. In der Literatur werden im Mittel 300 Partikel (100 – 600) pro Probe untersucht (z.B. van Malderen et al. 1996b). Diese Zahlen ergeben sich aus der Abwägung von Arbeitsökonomie und Reproduzierbarkeit der Gesamtanalyse. Wenn eine Partikelgruppe besonders stark vertreten ist, wie z.B. in dieser Arbeit die kohlenstoffdominierten Partikel mit gut 90%, so werden bei 300 analysierten Teilchen die weniger stark vertretenen, aber eventuell wichtigen Gruppen in unzureichenden Mengen analysiert. Es müssen hinreichend viele Partikel (50 - 100) auch der kleineren Gruppen wie z.B. der mineralischen Staubpartikel analysiert werden. Die Anzahl der untersuchten Teilchen schwankte zwischen 2500 und 6100 pro Probe. Bei dieser Fülle von Analysen wird klar, daß während dieser Arbeit nur ein begrenzter Umfang an Filterproben untersucht werden konnte.

### 3.1 Größenverteilungen der Aerosolpartikel aus Soweto

Betrachtet man die Größen von Aerosolpartikeln, so muß man eine Vereinbarung treffen, wie die Partikelgrößen dargestellt werden sollen. Die Partikelgrößen sind häufig lognormalverteilt und werden üblicherweise als Anzahl-, Volumen- oder Oberflächenverteilung dargestellt (z.B. Seinfeld und Pandis, 1998, S. 408 oder Landolt-Börnstein, 1988, S. 406). In dieser Arbeit werden alle Verteilungen als Anzahlverteilungen aufgeführt. Da sich sowohl die Partikelkonzentrationen als auch die Partikelgrößen über mehrere Größenordnungen erstrecken, werden die Werte doppelt-logarithmisch aufgetragen. Um von der Intervallbreite unabhängig zu werden und verschiedene Proben miteinander vergleichen zu können, werden die Daten folgendermaßen normiert:

$$\frac{dN(r_{qj})}{d \log(r)} = \frac{N(r_{qj}) * A(i)_{Filter}}{Q * t * A(i)_{Filter, untersucht}} * \frac{1}{d \log(r)}$$

Gleichung 3-1: Formel zur Erstellung der Größenverteilung.  $j$  = fortlaufende Nummer der Intervallgrenzen,  $r_{qj} = (r_j * r_{j+1})^{1/2}$  [ $\mu\text{m}$ ],  $d \log(r) = \log(r_{j+1}) - \log(r_j)$   $N(r_{qj})$  = Teilchenanzahl im Größenintervall  $(r_{j+1}, r_j)$  [ $1/\text{cm}^3$ ],  $i$  = Filterstufe (1 und 2),  $A_{Filter}$  = Gesamtfläche des Filters [ $\text{cm}^2$ ],  $A_{Filter, untersucht}$  = untersuchte Fläche des Filters [ $\text{cm}^2$ ],  $Q$  = Volumenstrom [ $\text{cm}^3/\text{h}$ ],  $t$  = Sammelzeit [ $\text{h}$ ].

Der geometrische Radius ergibt sich aus der Lage der Intervallgrenzen. Die Festlegung dieser Grenzen wurde für alle Verteilungen gleichermaßen vorgenommen. Die Intervalle wurden so gewählt, daß in jedem Intervall mindestens 20 Partikel vorhanden sind.

In Abbildung 3-3 findet man den Vergleich zweier Größenverteilungen, die zwar mit denselben Ausgangsdaten, aber mit unterschiedlichen Intervallbreiten erstellt wurden. Signifikante Unterschiede zwischen diesen beiden Verteilungen konnten nicht festgestellt werden.

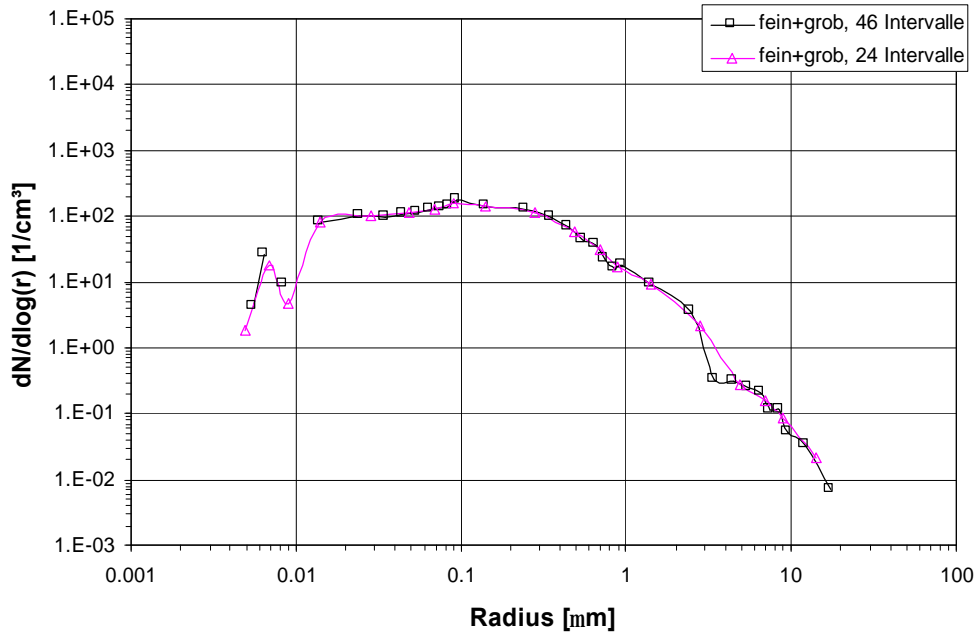


Abbildung 3-3: Größenverteilung der Frühlingsprobe aus Chiawelo (cha5229). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 4254. Gesamtverteilung für zwei verschiedene Intervallabstände. Man sieht die gute Übereinstimmung der Kurven trotz unterschiedlicher Intervallgrenzen.

Bevor im nächsten Abschnitt die analysierten Partikel in Klassen eingeteilt und Größenverteilungen für diese Klassen erstellt werden, sollen die Gesamtgrößenverteilungen der Chiawelo- und Diepkloof-Proben besprochen werden. Alle betrachteten Größenverteilungen wurden für die Filtereffizienz (Anhang 5.5.4) korrigiert. Andere Korrekturen (s. Diskussion) werden vorerst noch nicht gezeigt und besprochen. Für alle Proben gilt, daß Partikel im Submikrometerbereich in höherer Konzentration als Partikel im Mikrometerbereich vertreten sind.

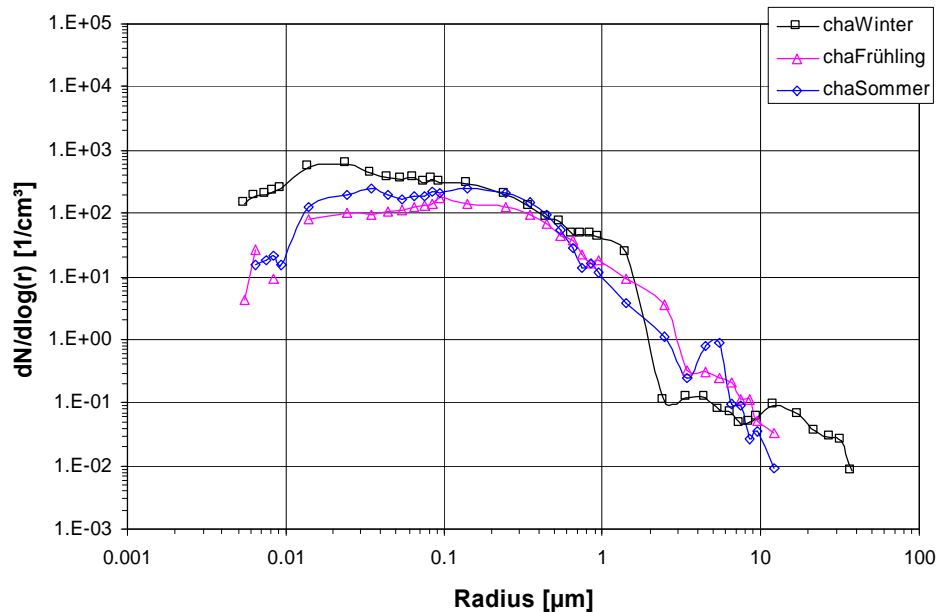


Abbildung 3-4: Gesamtverteilung der Chiawelo-Proben.  $n_{\text{Winter}} = 6086$ ,  $n_{\text{Frühling}} = 4254$ ,  $n_{\text{Sommer}} = 5769$ .

Für die Chiawelo-Proben wurde gefunden, daß die Aerosolkonzentrationen der Winterprobe um rund eine Größenordnung höher sind als die der Frühlings- und Sommerproben. Die Erhöhung ist auf die kleineren Teilchen ( $r \leq 0.3 \mu\text{m}$ ) zurückzuführen, die vor allem aus den Verbrennungsprozessen stammen. Die Größenverteilungen für Frühling und Sommer sind einander in Konzentration und Form ähnlich. Im Submikrometerbereich liegen die Konzentrationen im Sommer über denen im Frühling. Ein Grund dafür können Savannenbrände<sup>1</sup> während des Sommers in der Umgebung Sowetos sein.

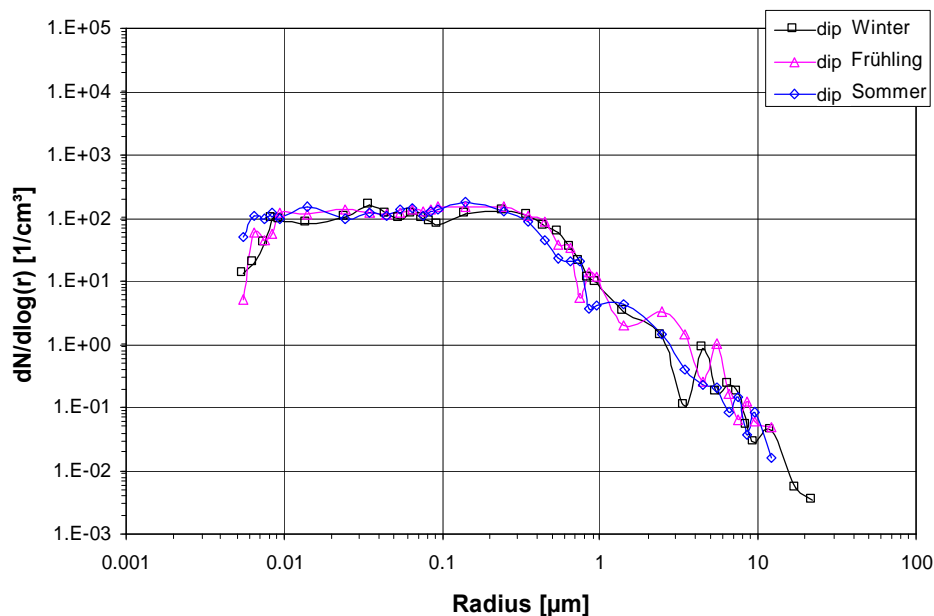


Abbildung 3-5: Gesamtverteilung der Diepkloof-Proben.  $n_{\text{Winter}} = 2665$ ,  $n_{\text{Frühling}} = 3081$ ,  $n_{\text{Sommer}} = 1756$ .

Die Größenverteilungen aller Diepkloof-Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede in Konzentration und Form. Unterschiede in den Größenverteilungen Diepkloofs werden erst in der Diskussion nach der Besprechung der Partikelklassen deutlich werden.

Weitere Anmerkungen zu den Größenverteilungen: Aus der Literatur (Jaenicke, 1988, S. 406) ist bekannt, daß mit abnehmender Teilchengröße die Partikelkonzentrationen bis zu einem Radius von etwa 5 nm zunehmen. Dieser oft beobachtete Konzentrationsverlauf trifft für die in dieser Arbeit aufgestellten Größenverteilungen nicht zu. Die Anzahlkonzentration nimmt in manchen Fällen schon bei einem Wert von 30 nm ab bzw. bleibt konstant. Das heißt, Partikel aus dem Nukleationsmodus (Roedel, 1992, S. 161) sind nicht so stark vertreten bzw. können nicht in dem Maße gefunden werden, wie man annehmen könnte. Dies kann verschiedene Gründe haben:

- a) Es sind keine Teilchen dieser Größe vorhanden, da solche Partikel des Nukleationsmodus äußerst schnell zu größeren Teilchen koagulieren und somit als Agglomerat auf dem Filter gesammelt werden. Das würde bedeuten, daß sich in der unmittelbaren Nähe der Sammelstelle keine Aerosole aus der Gasphase neu bilden, oder daß sie während der 24-stündigen Sammelzeit nur sporadisch auftreten.

<sup>1</sup> Savanne: Mehr oder weniger geschlossene Graslandschaft mit weitständigen Holzgewächsen. Savannen bilden eine breite Übergangsgrenze zwischen geschlossenen Wäldern und Wüsten.

- b) Bei einer ständigen Neuproduktion von Partikeln durch die Gas-zu-Partikel-Konversion könnten sich solch kleine Teilchen mit schon vorhandenen Partikeln bzw. Agglomeraten auf dem Filter so zusammenlagern, daß eine Unterscheidung unmöglich wird.
- c) Teilchen von wenigen Nanometern können eventuell durch die Struktur der Filter und/oder der Goldschicht überdeckt werden (Preining 1998).
- d) Die Filtereffizienzen sinken schon bei Radien größer 5 nm drastisch ab.

Punkt a) scheint eher unwahrscheinlich, da die Abnahme der Aerosolkonzentrationen bei allen Proben auftritt. Trifft einer der anderen Punkte oder eine Kombination verschiedener Punkte zu, so lassen sich die Partikelanzahlen bzw. Konzentrationen aus den Radienbereichen  $\leq 5$  nm nicht mehr als verlässliche Werte ansehen.

## 3.2 Partikelgruppen

Die Klassifizierung der Teilchen basiert auf Morphologie und Elementzusammensetzung der Aerosolpartikel. Im folgenden wird die Einteilung der Partikel in verschiedene Gruppen (Abschnitt 3.2.1) erläutert. Die Gruppen lassen sich bestimmten Aerosolquellen zuordnen. Es werden die Häufigkeiten der unterschiedlichen Gruppen sowie die Größenverteilungen an den verschiedenen Orten zu den jeweiligen Jahreszeiten gezeigt (Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3).

### 3.2.1 Kriterien der Klassifizierung

Die untersuchten Partikel können in kohlenstoffdominierte Partikel und in mineralische Partikel eingeteilt werden. Bei den kohlenstoffdominierten Partikeln lassen sich aufgrund ihrer Morphologie vier Unterklassen definieren (Details in Abschnitt 3.2.1.1):

- a) kugelförmige Partikel und ihre Agglomerate (Rußpartikel)
- b) Kohlepartikel
- c) Kokspartikel (teilweise verbrannte Kohleteilchen)
- d) biologische Partikel

Die mineralischen Partikel untergliedern sich in zwei Hauptklassen (Details in Abschnitt 3.2.1.2):

- a) Silikate, Oxide, Hydroxide, Carbonate
- b) Sulfate, Phosphate, Halogenide (Sie werden im folgenden als Salze bezeichnet.)

Die Gruppe der Silikat/Metalloxid/Hydroxid/Carbonatpartikel läßt sich mit Hilfe der Partikelformen in zwei weitere Gruppen aufspalten: in die kugelförmigen Flugaschepartikel (nur silikatisch und oxidisch) und in die unregelmäßig geformten Mineralstaubpartikel. Unter Mineralstaubpartikeln werden Teilchen verstanden, die zu den Silikaten, Metalloxiden, Hydroxiden oder zu den Carbonaten gehören und nicht in Hochtemperaturprozessen gebildet werden. Es handelt sich um Teilchen, die vor allem von unbefestigten Flächen, von der Straße oder von den Abraumhalden stammen.

Sofern die Salzpartikel nicht als Mischung mit anderen Partikeln vorliegen, erkennt man sie an ihren geometrischen Partikelformen.

### 3.2.1.1 Beschreibung der kohlenstoffdominierten Partikel

Diese Partikel bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff. Die weitere Unterscheidung erfolgt anhand ihrer Morphologie.

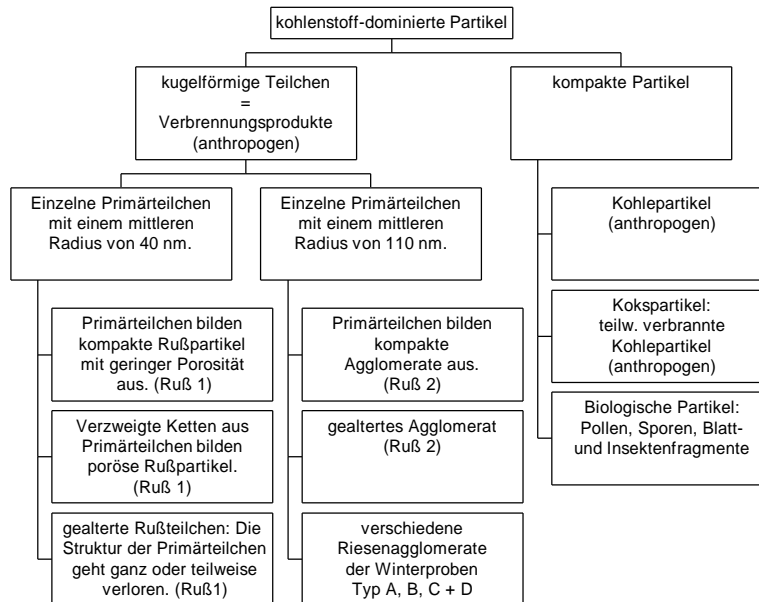


Abbildung 3-6: Flußdiagramm zur Aufstellung der kohlenstoffdominierten Partikelgruppen. Die Untergliederung erfolgt anhand der Partikelmorphologie. Alle hier aufgeführten Partikeltypen außer den biologischen sind anthropogenen Ursprungs.

**Kugelförmige Teilchen:** Die feinen Filter sind mit kugelförmigen Teilchen übersät (Abbildung 3-8). Hauptbestandteil dieser Partikel ist Kohlenstoff. Als Nebenbestandteil tritt Sauerstoff und manchmal auch Schwefel und/oder Kalium auf. Diese kugelförmigen Teilchen entsprechen chemisch sowie in Form, Größe und Oberflächenmorphologie den Teilchen aus dem Verbrennungsexperiment von Kohle in einfachen Öfen (Abschnitt 3.5). Die kugelförmigen Teilchen werden vermutlich durch Verbrennungsprozesse gebildet. Die Radien der sphärischen Teilchen variieren zwischen  $0.004\ \mu\text{m}$  und  $4\ \mu\text{m}$  (Abbildung 3-7). Es gibt vier lokale Maxima innerhalb dieses Größenbereiches. Zwei kleinere Maxima liegen bei  $0.007\ \mu\text{m}$  und bei  $2\ \mu\text{m}$ . Besonders häufig treten die kugelförmigen Teilchen mit einem mittleren Radius von  $0.040\ \mu\text{m}$  und von  $0.110\ \mu\text{m}$  auf.

In Abbildung 3-7 findet man neben den Größen der einzelnen, kugelförmigen Partikel auch die Größen der Primärpartikel von zwei verschiedenen Agglomerattypen (s.u.). Die kugelförmigen Partikel, mit einem mittleren Radius von  $40\ \text{nm}$ , bilden die in der Literatur bekannten Rußteilchen (z.B. Katrinak et al., 1993). Ihre Form kann kompakt oder hoch porös sein. Die sphärischen Teilchen mit einem mittleren Radius von  $110\ \text{nm}$  bilden bisher unbekannte und außergewöhnlich große Teilchen, die im folgenden als Riesenagglomerate oder Riesenteilchen bezeichnet werden, und weiter unten noch ausführlicher besprochen werden.

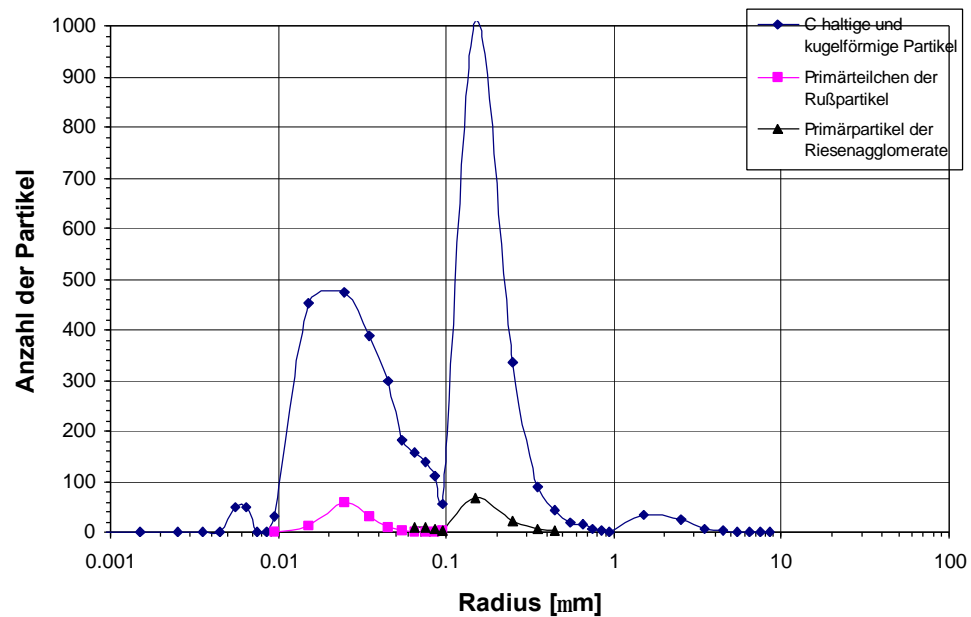


Abbildung 3-7: Vergleich der kugelförmigen Partikel (n = 3973) mit den Primärteilchen der Rußpartikel (n = 119) und denen der Riesenagglomerate (n = 129). Die Maxima der jeweiligen Primärteilchen zeigen dieselben Radien wie die zwei Hauptmaxima der einzelnen, sphärischen Partikel.

**Agglomerate der 40 nm Primärteilchen, Rußpartikel (Ruß 1):** Die kugelförmigen Primärpartikel mit einem mittleren Radius von 40 nm bilden kettenförmige Agglomerate. Verzweigen die Ketten mit zunehmender Größe, so bilden sich hochporöse Agglomerate. Die in Soweto gefundenen Rußpartikel können aus wenigen bis zu einigen Millionen Primärteilchen bestehen. Dabei beträgt die Porosität besonders der größeren Agglomerate 80 bis 90%. In der Literatur werden vor allem Rußteilchen mit Radien kleiner 1 µm besprochen (z.B. Katrinak et al., 1993). Die außerordentlich großen Rußteilchen (Abbildung 3-8) findet man dagegen selten. Soweit mir bekannt ist, wurden unter atmosphärischen Bedingungen solche Teilchen bisher nur von Martins et al. (1998) gefunden. Als Entstehungsprozeß wird die Verbrennung von Biomasse angeführt. Bei der Kohleverbrennung im Experiment wurden ebenfalls Rußteilchen mit Radien  $\gg 1 \mu\text{m}$  von Veranth (1998) gefunden.

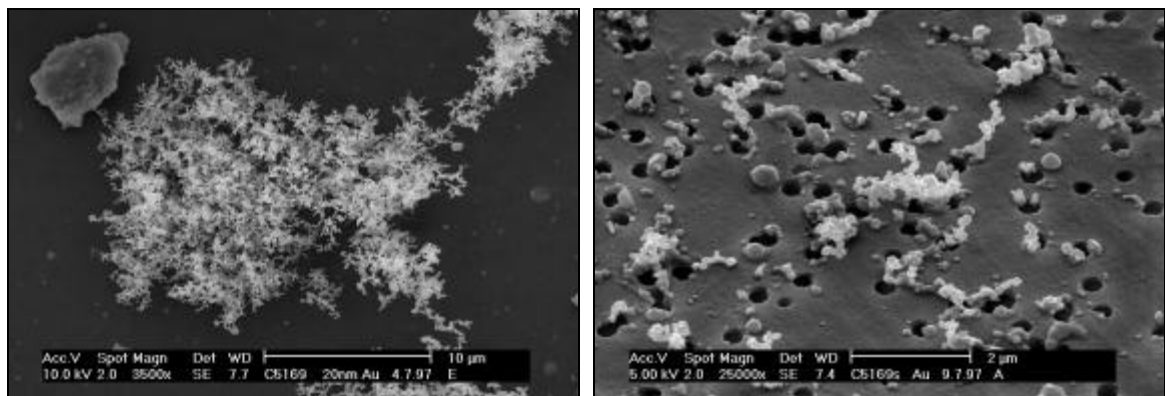


Abbildung 3-8: Rußpartikel der Chiawelo Probe vom Frühling. links) Außergewöhnlich großes Rußpartikel auf dem groben Filter. Man sieht hier die starke Verzweigung der Ketten. Die Ketten wiederum sind aus kleinen kugelförmigen Primärpartikeln aufgebaut. rechts) Verschiedene kleinere Rußpartikel auf dem feinen Filter. Durch die höhere Vergrößerung sind die Primärpartikel der Rußpartikel deutlich erkennbar.

Neben den hoch porösen Teilchen findet man wenige gealterte Rußteilchen. Sie werden unter Verlust ihrer Porosität komprimiert (Anhang 5.5.11.1). Auch können die Primärteilchen so miteinander „verschmelzen“, daß man die einzelnen Ausgangspartikel nicht mehr oder nur noch teilweise erkennen kann (Abbildung 5-32).

**Agglomerate der 110 nm Primärteilchen (Ruß 2):** Die kugelförmigen Primärpartikel mit einem mittleren Radius von 110 nm bilden kompakte, wenig poröse Agglomerate (Abbildung 5-33). Die Radien der Sekundärteilchen liegen zwischen 0.2 und 1 µm. Die Primärpartikel können auch poröse Riesenagglomerate bilden (s.u.).

**110 nm Primärteilchen bilden Riesenagglomerate:** Aus den Primärpartikeln mit einem mittleren Radius von 110 nm bilden sich außerdem Agglomerate mit Radien zwischen 4 und 50 µm, die in dieser Arbeit als Riesenagglomerate oder Riesenteilchen bezeichnet werden. Sie treten ausschließlich im Winter auf und werden in dieser Arbeit zum ersten Mal beschrieben. Diese Agglomerate haben auf dem Filter der Chiawelo Probe einen mittleren Radius von 15 µm. Sie werden mit Typ A bezeichnet. Ihre Porosität wurde aus den Flächenanteilen der Poren und der Primärpartikel mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogrammes zu 35% bestimmt (Anhang 5.5.3). Dies geschah unter der Annahme, daß die Partikel statistisch im Agglomerat verteilt sind. Unter dieser Randbedingung entsprechen die Flächenanteile der Poren bzw. der Primärpartikel denen der Raumanteile (Exner und Hougardy, 1986, S. 15).

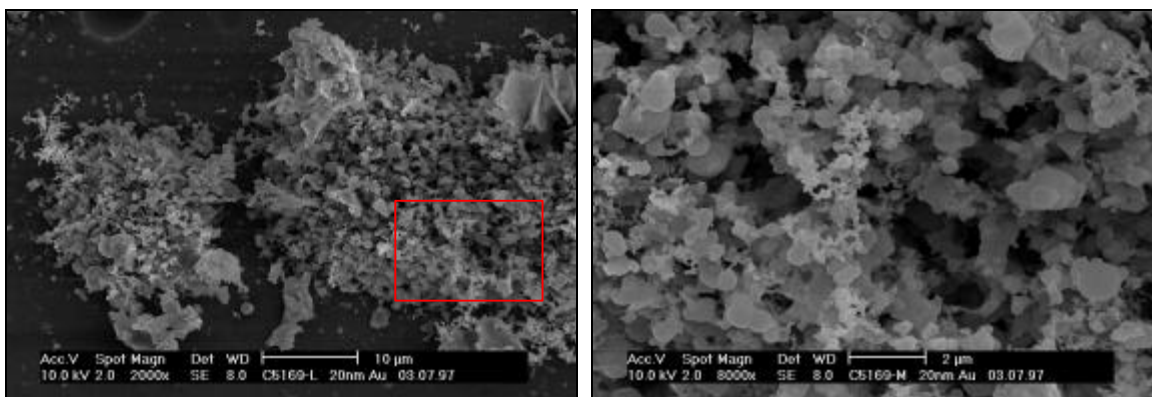


Abbildung 3-9: Riesenagglomerat (Typ A) in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Gefunden im Winter in Chiawelo. links) Die kugelförmigen Teilchen werden nicht in Ketten aneinandergereiht, sondern sind ohne Vorzugsrichtung zusammengelagert. rechts) Detailansicht des Riesenagglomerates. Man sieht die poröse Struktur des Teilchens.

In Abbildung 3-9 erkennt man, daß sich die Primärpartikel der Riesenteilchen nicht zu verzweigten Ketten verbinden, sondern sich ohne Vorzugsrichtung zusammenlagern. Die Vergrößerung (Abbildung 3-9) zeigt gut die poröse Struktur des Riesenteilchens und die verschiedenen Größen der Primärteilchen. Den massenmäßig größten Anteil liefern die Primärpartikel mit einem mittleren Radius von 110 nm.

Die Riesenagglomerate der Diepkloof-Probe haben einen mittleren Radius von 4 µm. Es wurden drei verschiedene Typen (B, C und D) gefunden. Die Agglomerate sind im Schnitt um gut 10 µm kleiner als diejenigen der Chiawelo-Probe. Die Größe der Filterporen und die Größe der Agglomerate liegen somit im selben Größenbereich. Die Porosität der Riesenteilchen in Diepkloof ist mit



20% ebenfalls kleiner als auf der winterlichen Chiawelo-Probe. Die Strukturen in Abbildung 3-10 können sich mindestens auf drei verschiedene Weisen bilden:

- a) Die Primärteilchen sind bei der Bildung des Agglomerates noch teilweise flüssig.
- b) Durch heterogene Kondensation scheidet sich aus der Gasphase ein Flüssigkeitsfilm auf einem porösen Agglomerat ab und verschließt ganz oder teilweise die Poren.
- c) Agglomerate vom Typ A werden nach ihrer Bildung erhitzt, so daß sich einerseits die Poren stärker schließen und andererseits die Größe des Agglomerates vermindert wird. Solch ein Produktionsmechanismus kann nur innerhalb des Verbrennungsraumes stattfinden.

Welche der drei Möglichkeiten am wahrscheinlichsten erscheint, wird in der Diskussion behandelt.

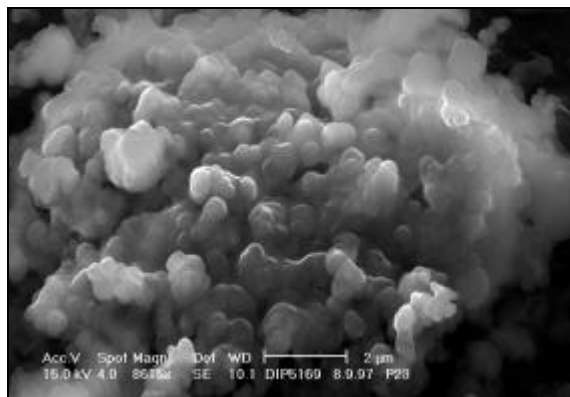


Abbildung 3-10: Detailaufnahme eines typischen Riesenagglomerates der winterlichen Diepkloof-Probe vom Typ B. Es lassen sich die ursprünglichen Primärpartikel noch gut erkennen.

Neben den oben besprochenen Riesenteilchen (Typ A und B) findet man auf der Diepkloof-Probe noch zwei weitere, ähnliche Partikeltypen (Abbildung 3-11). Diese Teilchen werden im folgenden als Riesenteilchen vom Typ C und D bezeichnet. Abbildung 3-11 zeigt ein Agglomerat vom Typ C, in dem das Porenvolumen weiter reduziert ist. Im Gegensatz zu den Riesenagglomeraten der Chiawelo Probe findet man hier keine einzelnen kugelförmigen Partikel. Die einzelnen sphärischen Partikel sind weitgehend miteinander verschmolzen, und es haben sich plättchenförmige Gebilde aus kohlenstoffhaltigem Material in das Gesamtpartikel eingeordnet. Das Agglomerat vom Typ D (Abbildung 3-11) scheint mit einem Überzug aus kohlenstoffhaltigem Material überzogen, der alle Poren verschließt.

Die Agglomerate vom Typ C und D sind immer von kleineren ( $0.1 - 0.2 \mu\text{m}$ ), kugelförmigen und kohlenstoffhaltigen Teilchen umgeben, die eine Halo bilden. Solch kleine Partikel sind auf den groben Filtern sonst nur in Ausnahmen zu finden. Die Abscheidungen können auf verschiedene Arten entstanden sein:

- a) Beim Auftreffen der teilweise flüssigen Riesenagglomerate spritzen kleine Tröpfchen auf den Filter und bilden auf diese Weise die Halos.
- b) Die Abscheidebedingungen wurden durch die sich verstopfenden Poren so verändert, daß auch kleinere Teilchen abgeschieden werden.

Alle diese Riesenagglomerate (Typ A, B, C und D) haben in mehr oder weniger starkem Ausmaß mineralische Teilchen inkorporiert, die im EDX-Spektrum die Hauptelemente Aluminium und/oder

Silicium und/oder Eisen zeigen. So findet man in Abbildung 3-11 in der Mitte des Agglomerates ein kugelförmiges Partikel mit den Elementen Aluminium und Silicium. Von den Elementen und der Form her gehört dieses Teilchen zu den Flugaschepartikeln, die wahrscheinlich aus dem nahegelegenen Kohlekraftwerk im Stadtteil Orlando stammen.

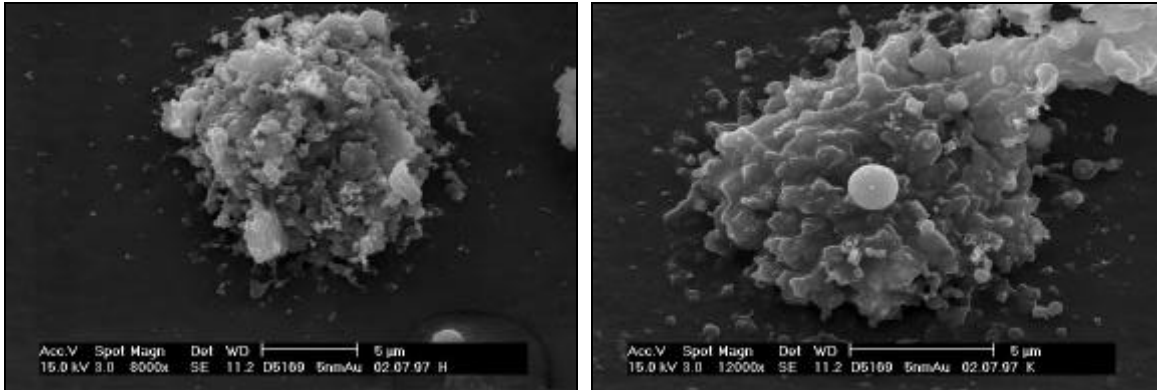


Abbildung 3-11: Teilchen der Diepkloof-Probe vom Winter. links) Großes Agglomerat aus kugelförmigen und plättchenförmigen Teilchen (Typ C). rechts) Riesenteilchen mit rauher Morphologie, aber mit weitgehend geschlossenen Poren. (Typ D). Gut zu erkennen sind auch die als Halo angeordneten kugelförmigen Partikel.

Vergleicht man die Porenverteilung eines unbelegten Filters mit der Verteilung der Riesenteilchen eines belegten Filters, so erkennt man, daß auf den meisten Poren ein Riesenteilchen liegen muß. Von fünfzig versperrten Poren findet man 1 – 2 freie und durchgängige Poren.

**Kohlepartikel:** Als Kohlepartikel sind solche Teilchen zu verstehen, die durch Erosion der Kohlehalden und -aufschüttungen in die Atmosphäre gelangen. Solche Partikel in städtischem Aerosol wurden meines Wissens mit abbildenden Elektronenstrahlmethoden noch nicht dokumentiert. Da Kohlepartikel silikatische Einschlüsse haben können, und da die Soweto-Proben auf einem kohlenstoffhaltigen Substrat gesammelt wurden, sind Kohlepartikel mit silikatischen Einschlüssen anhand des EDX-Spektrums nicht von Mineralstaubpartikeln zu unterscheiden. Erst die Betrachtung der Morphologie von Standardkohlepartikeln, die aus südafrikanischer Kohle hergestellt wurden, führte zu einer Unterscheidung zwischen beiden Partikeltypen.

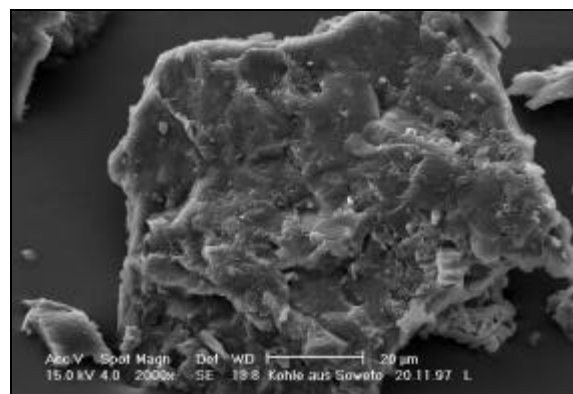


Abbildung 3-12: SE-Bild eines Standardkohlepartikels auf einer Goldfolie. Man erkennt die vielen Bruchkanten auf der Oberseite des Partikels, die typisch für Kohlepartikel sind. Im EDX-Spektrum gefundene Elemente: Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe.

Die meisten Standardteilchen (90%) zeigen viele Bruchkanten und Risse (Abbildung 3-12 und Anhang 5.5.11.1) wie sie bei den Staubpartikeln nicht vorkommen. Nur die glatten silikathaltigen Kohlepartikel (10%) lassen sich nicht von den Mineralstaubpartikeln unterscheiden.

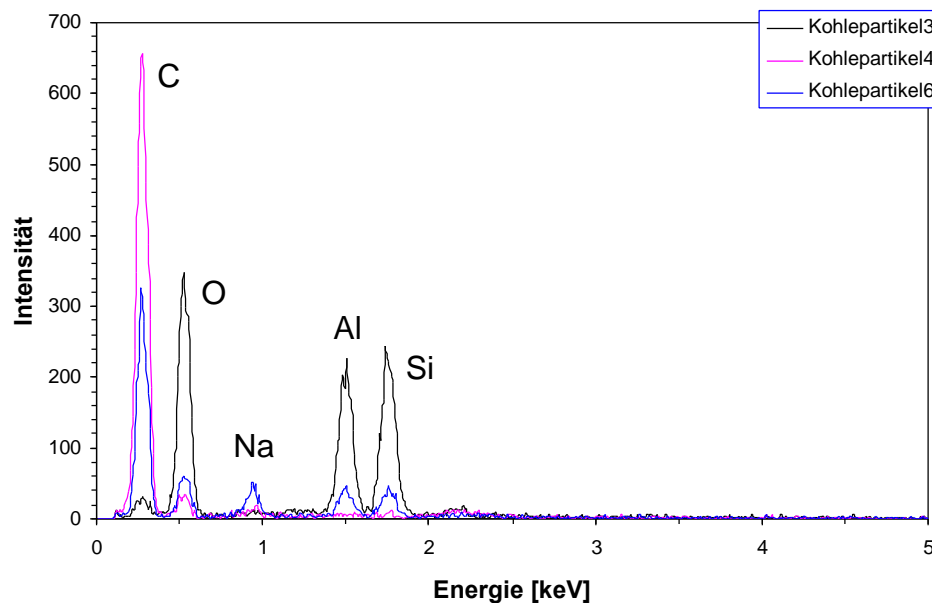


Abbildung 3-13: EDX-Spektren einer Auswahl von Kohlepartikeln auf einem Goldsubstrat. Die Energieskala wurde auf 5 keV verkürzt, da keine weiteren Signale auftraten. Partikel 3 enthält fast keinen Kohlenstoff, während Partikel 4 ausschließlich aus Kohlenstoff besteht. Der Kohlenstoffanteil von Partikel 6 liegt dazwischen.

Die Standardkohlepartikel wurden zur chemischen Charakterisierung auf einer Goldunterlage untersucht. Die entsprechenden EDX-Spektren sind in Abbildung 3-13 angeführt. Hier sieht man sehr deutlich, daß der Kohlenstoff- bzw. der Silikatanteil dieser Teilchen stark variiert. Am Beispiel der Kohlepartikel konnte gezeigt werden, daß die Morphologie der Teilchen ein gutes Hilfsmittel zur Herkunftsbestimmung sein kann.

In Anhang 5.5.11.1 findet man eine Auflistung aller gefundenen Morphologien der Standardkohlepartikel sowie deren Häufigkeiten. Auf manchen SE-Bildern erkennt man auch den schichtförmigen Aufbau der Kohle, wie er in Abbildung 5-41 dokumentiert wurde.

Die Kokspartikel sind im Gegensatz zu den Kohlepartikeln unvollständig verbrannte Kohlepartikel, die während der Pyrolyse entstehen (Seeker et al., 1981). In Abbildung 5-42 findet man ein typisches SE-Bild eines solchen Partikels.

**Biologische Partikel:** Die Bestimmung von biologischen Partikeln erfolgt nach Morphologie und/oder anhand von Leitelementen. Biologische Partikel wie Pollen, Sporen, Blatt- und Wurzelreste, Insektenbestandteile u.a. sind im SE-Bild sehr gut anhand ihrer Morphologie einzuordnen. Man erkennt sie vor allem an ihrer Größe und ihren regelmäßigen Strukturen. So findet man z.B. die Stomata auf dem Blattfragment (Abbildung 3-14) oder die Einkerbungen der Pollen. Nur wenige biologische Partikel konnten einzelnen Spezies zugeordnet werden, auch wenn sie anhand des Partikelatlases von McCrone (1980) als Pollen oder Blattfragment etc. zu identifizieren waren.

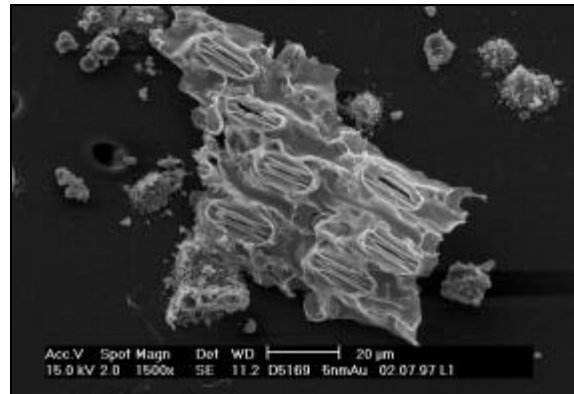


Abbildung 3-14: SE-Bild eines Blattfragmentes. Man erkennt hier deutlich die Stomata in der Außenhaut des Blattes. Im EDX-Spektrum detektierte Elemente: C, O und Si.

Leitelemente sind ein weiteres häufig verwandtes Mittel zur Bestimmung biologischer Partikel. Nach van Borm et al. (1989) werden als Leitelemente neben Kohlenstoff noch Kalium, Phosphor und Schwefel in variierenden Konzentrationen aufgeführt. Dies trifft zwar für einige Teilchen in Südafrika zu, doch können die vorgenannten Elemente in vielen biologischen Teilchen nicht in nachweisbaren Menge gefunden werden. Die Erkennung der Teilchen muß also vor allem über die Morphologie erfolgen. In Anhang 5.5.11.1 werden die wichtigsten der biologischen Partikel gezeigt.

### 3.2.1.2 Mineralische Partikel

Nach den kohlenstoffdominierten Aerosolpartikeln werden nun die Partikel besprochen, die ausschließlich aus anorganischen Materialien (Graphit ausgenommen) bestehen. Die Einteilung in die verschiedenen Partikelklassen erfolgt wie schon erwähnt mit Hilfe der EDX-Spektren und der Partikelmorphologie. Die Identifizierung von Verbindungen oder Kristallstrukturen ist also mit dieser Methode nicht möglich. Der jeweiligen Elementzusammensetzung eines Partikels wurde daher eine Stoffklasse zugewiesen, die nach Literaturangaben und nach Wahrscheinlichkeitsüberlegungen plausibel erscheint.

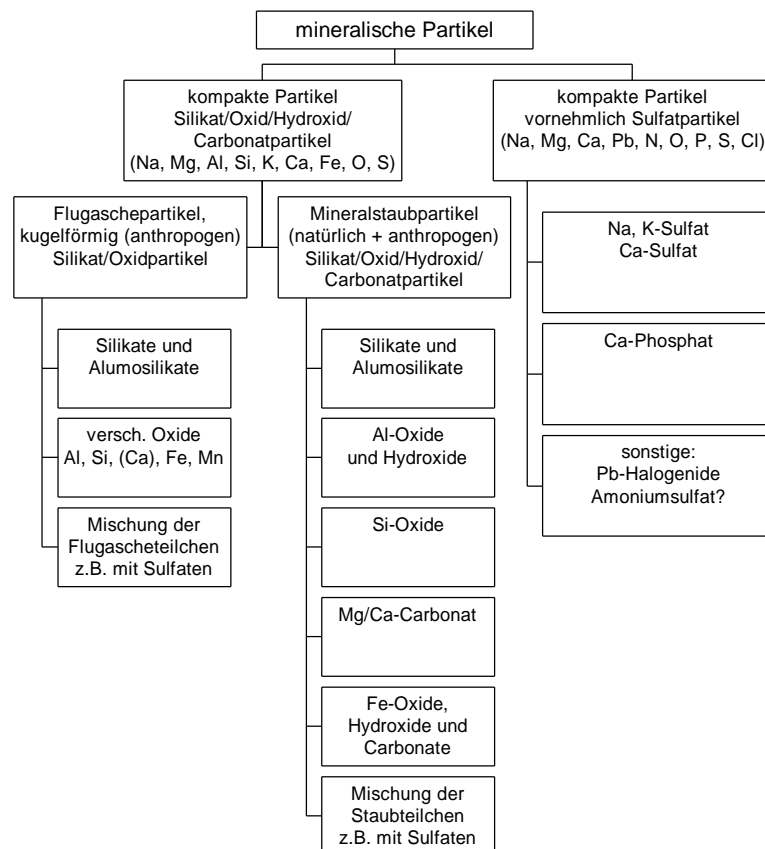


Abbildung 3-15: Flußdiagramm zur Einteilung der mineralischen Partikel in die im Text näher erläuterten Partikelklassen.

Abbildung 3-15 zeigt die für Soweto gefundene Einteilung der Partikelklassen, die anschließend näher beschrieben wird.

**Mineralstaubpartikel:** Unter Mineralstaubpartikeln werden in dieser Arbeit Aerosole verstanden, die zu den Silikaten, Metalloxiden, Hydroxiden oder zu den Carbonaten gehören und nicht in Hochtemperaturprozessen gebildet werden.

Silikatische Partikel: Es handelt sich hierbei um Silikate und vor allem um Alumosilikate, die verschiedene Mengen an Kalium und/oder Calcium und/oder Eisen enthalten. Kleinere Mengen an Titan und Mangan wurden ebenfalls gefunden. Mineralstaub gelangt vor allem durch Winderosion in die Atmosphäre. Dieser Staub stellt eine komplizierte Mischung verschiedener Mineralien dar.

Nach Xhoffer und van Grieken (1992, S. 232) besteht er aus Quarz, Tonmineralen wie Kaolinit und Montmorillonit und Feldspäten, während Shattuck et al. (1985) die Minerale Orthoklas, Epidot, Biotit, Muskovit und Albit angeben. Schütz (1987) gibt für aride Gebiete folgende Mineralien an: Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Calcit, Montmorillonit, Kaolinit, Gips und Illit.

Die mineralischen Staubpartikel können auch durch anthropogene Tätigkeiten verstärkt in die Atmosphäre gelangen. Folgende anthropogene Einflüsse tragen in Soweto zum Gesamtstaub bei:

- a) Aufwirbeln von Staub durch Kraftfahrzeugverkehr,
- b) zunehmende Erosion von bewachsenen Flächen,
- c) Winderosion der Schutthalden der Minenfelder sowie der Kohleaufschüttungen.

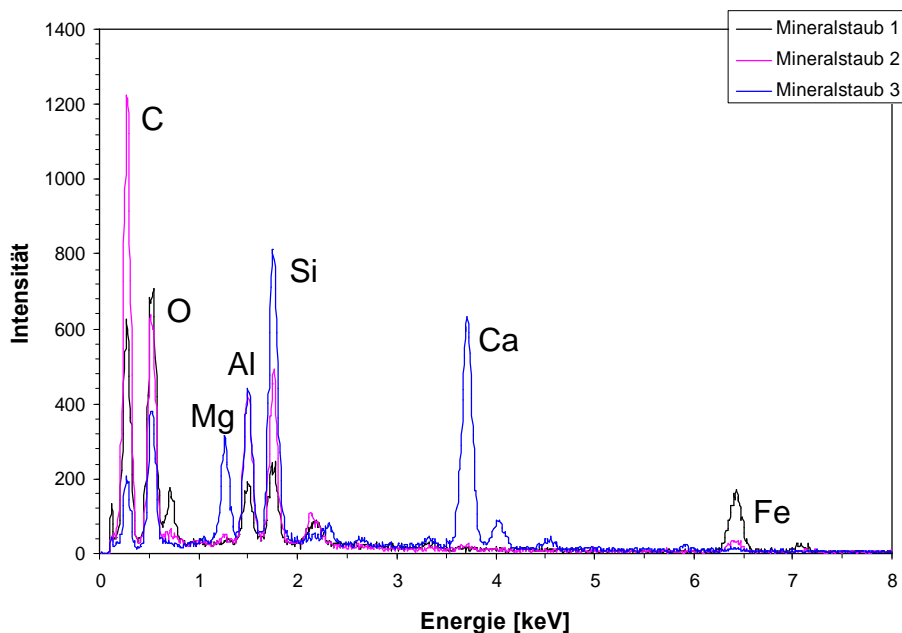


Abbildung 3-16: EDX-Spektren von drei verschiedenen Alumosilikaten. Die Spektren wurden bei 8 keV abgeschnitten, da keine weiteren Linien gefunden wurden.

Nach den von Annegarn et al. (1998) aufgestellten Elementprofilen für verschiedene Quellen in Soweto ist aufgewirbelter Straßenstaub reich an Eisen, während der Staub der Abraumhalden siliciumreich und aluminiumarm ist. Eine Unterscheidung zwischen natürlichen und anthropogenen Staubpartikeln scheint zumindest teilweise möglich (s.u.).

Aluminiumreiche Partikel: Diese Partikel zeigen im EDX-Spektrum nur ein Signal für Aluminium. Hierbei kann es sich um Aluminiummetall, ein Aluminiumoxid oder -hydroxid handeln. Die Aluminiumhydroxide treten sehr häufig in tropischen und subtropischen Böden (Laterite) auf (z.B. Jasmund und Lagaly, 1993, S. 193). Solche Hydroxide sind ebenfalls in der südafrikanischen Atmosphäre vertreten. Da die Teilchen nicht kugelförmig sind, kann man davon ausgehen, daß es sich nicht um Flugaschepartikel, sondern um Partikel natürlichen Ursprungs handelt.

Siliciumreiche Partikel: Diese Partikel zeigen im EDX-Spektrum nur ein Signal für Silicium. Vermutlich handelt es sich um  $\text{SiO}_2$ - bzw. Quarzpartikel. Quarz gehört zu den am häufigsten vorkommenden Mineralen der Erdkruste und ist wichtiger Bestandteil vieler Gesteine. Durch

Verwitterung dieser Gesteine können Quarzpartikel entstehen, die vom Wind in die Atmosphäre eingetragen werden. Eine weitere Quelle für  $\text{SiO}_2$ -Partikel ist die Verbrennung von Kohle in Kohlekraftwerken. Sind diese Partikel in der kleinsten Größenfraktion zu finden ( $r \leq 0.5 \mu\text{m}$ ), so ist dies ein Indiz für siliciumreiche Flugaschepartikel (Xhoffer und van Grieken, 1992, S. 212). Sie werden dann in die Klasse der Flugaschepartikel sortiert.

**Calciumreiche Partikel:** Zu dieser Gruppe zählen Partikel, die reich an Calcium sind (Abbildung 3-19). Diese Partikel werden als Calcitpartikel ( $\text{CaCO}_3$ ) eingestuft. Calcit ist eines der häufigsten Minerale der Erdkruste. In der Industrie wird es hauptsächlich in der Zementherstellung verwendet und auch in metallurgischen Betrieben eingesetzt. Solche Partikel können natürlichen oder anthropogenen Ursprungs bzw. anthropogen beeinflusst sein. Sie reagieren leicht mit Schwefelsäuretröpfchen ganz oder teilweise zum Sulfat.

**Magnesium- und calciumreiche Partikel:** Diese Partikel zeigen im EDX-Spektrum ein Calcium- und ein Magnesiumsignal. Es handelt sich wahrscheinlich um ihr Carbonat. In der Natur findet man  $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$  im Mineral Dolomit, das hauptsächlich in der Feuerfest- und Baustoffindustrie Verwendung findet (z.B. Rösler, 1990, S. 705).

**Eisenreiche Partikel:** Solche Partikel bestehen entweder aus Eisenoxiden, -hydroxiden oder metallischem Eisen. Auch die Kombination der Einzelkomponenten ist möglich. Die Hydroxide können als Limonit (Mischung von Goethit und Lepidokrokit) in fast allen Böden angereichert sein (z.B. Rösler, 1990, S. 424). Kleine, kugelförmige Eisenoxidpartikel ( $r \leq 0.5 \mu\text{m}$ ) werden in eisenmetallurgischen Betrieben (z.B. De Bock et al., 1994 und van Malderen et al., 1996) und in Verbrennungsprozessen (z.B. Ramsden, 1982) erzeugt. Der größte Anteil der analysierten eisenreichen Teilchen ist nicht kugelförmig. Daher wird angenommen, daß die eisenreichen Partikel hauptsächlich natürlichen Ursprungs sind.

**Flugaschepartikel:** Neben den brennbaren Anteilen enthält Kohle auch nichtbrennbare Stoffe, die während des Verbrennungsprozesses als Asche anfallen. In Hochtemperaturprozessen werden diese Bestandteile geschmolzen oder verdampft. Die geschmolzenen Anteile (Mg, Al, Si, Ca und Fe) bilden kleine, glasartige Schmelzkugeln aus (Abbildung 2-5), die verschiedene kristalline Phasen umschließen (Keyser et al., 1978). Diese Struktur der Flugaschepartikel konnte mit exemplarisch durchgeführten TEM-Messungen (Dr. G. Miehe, Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft) bestätigt werden. Die flüchtigen Komponenten wie z.B. C, Na, K, S, V, Cr, Mn, Fe, Zn, As, Sb, Ti und Pb kondensieren durch Abkühlen auf den Flugaschepartikeln (z.B. Haynes et al. 1982). Wegen ihrer geringen Konzentration können sie in den meisten Fällen im EDX-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Sie stellen dennoch eine Belastung für die Umwelt bzw. den Menschen dar. Die Zusammensetzung der Flugaschepartikel ist nicht immer gleich. So findet Cereda et al. (1995) sieben chemisch unterschiedliche Flugaschetypen. Sie führen dies auf die verschiedenen Mineralphasen der Kohle zurück und auf die unterschiedliche thermische Belastung der Kohlekörner bzw. der Aschepartikel. Es gibt für Flugasche- und Staubpartikel trotz der Unterschiede in ihrer Herkunft keine Unterscheidungsmöglichkeit anhand der EDX-Spektren.

Allerdings lassen sich beide Partikeltypen anhand ihrer Morphologie klassifizieren (z.B. Jambers et al., 1995). Die Flugaschepartikel erkennt man im allgemeinen an ihrer Kugelform. Im EDX-Spektrum findet man, wie bei den Mineralstaubpartikeln, vor allem Aluminium und Silicium. Zusätzlich können Kalium, Calcium und Eisen zusammen oder einzeln auftreten. Auch wurden Flugaschepartikel gefunden, die nur eines der oben genannten Elemente (außer Kalium) als Hauptbestandteil enthalten. Solche Teilchen wurden auch von Mamane et al. (1986) besprochen.

Manche der Flugaschepartikel enthalten zusätzlich Mangan. Diese Teilchen stammen vermutlich aus der nahegelegenen Manganhütte, die 30 km nördlich von der Shanty Klinik in Orlando liegt.

Die Flugaschepartikel Sowetos kommen entweder aus dem älteren Kohlekraftwerk Orlandos, das für heutige Verhältnisse einen niedrigen Schornstein hat, oder aber aus der weiteren Umgebung Sowetos. Kugelförmige Flugaschepartikel aus der Kohleverbrennung der Haushalte sind wegen der niedrigeren Verbrennungstemperaturen (600°C) nicht zu erwarten.

**Salzpartikel:** Die Salzpartikel lassen sich oft an ihrer Tracht erkennen (Abbildung 3-17). Insgesamt wurden 4 verschiedene Partikeltypen gefunden, die mit Hilfe ihrer Elemente und ihrer Morphologie in die Klasse der Salzpartikel eingeordnet wurden.

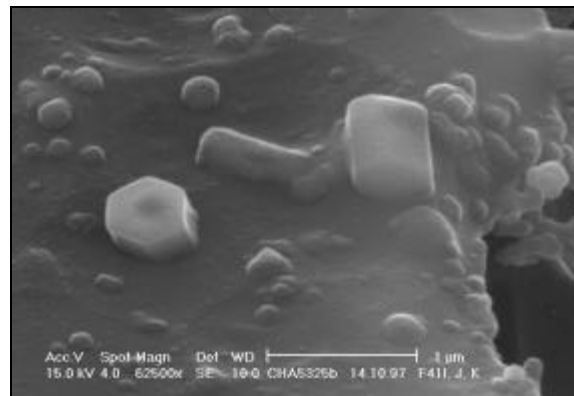


Abbildung 3-17: SE-Bild von verschiedenen, kleinen calcium- und schwefelhaltigen Partikeln. Die Salzkristalle zeigen unterschiedliche geometrische Formen. Im EDX-Spektrum findet man die Elemente (C), O, S und Ca.

**Calciumsulfatpartikel:** Partikel, die Calcium und Schwefel enthalten, wurden als Calciumsulfatpartikel bezeichnet. Gorzawski et al. (1999) z.B. finden, daß calcium- und schwefelhaltige Teilchen als Gipspartikel in der Atmosphäre vorliegen ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Abbildung 3-19). Ihr Ursprung hat verschiedene Quellen (z.B. van Malderen, 1996a). In Industrieprozessen wird Gips z.B. als Beimischung in Zement oder als Füllstoff in der Papierindustrie eingesetzt (z.B. Rösler, 1990, S. 664). Außerdem entsteht er bei der Entschwefelung von Rauchgasen in Kraftwerken. Große Mengen an Gips entstehen aus weitverbreiteten, natürlichen Calcitpartikeln oder werden durch fraktionierte Kristallisation aus Seewasser gebildet. In mariner Umgebung stellt dieser Mechanismus die Hauptquelle für Gipspartikel dar (Andreae et al., 1986).





Abbildung 3-18: SE-Bild eines Calciumsulfatpartikels.

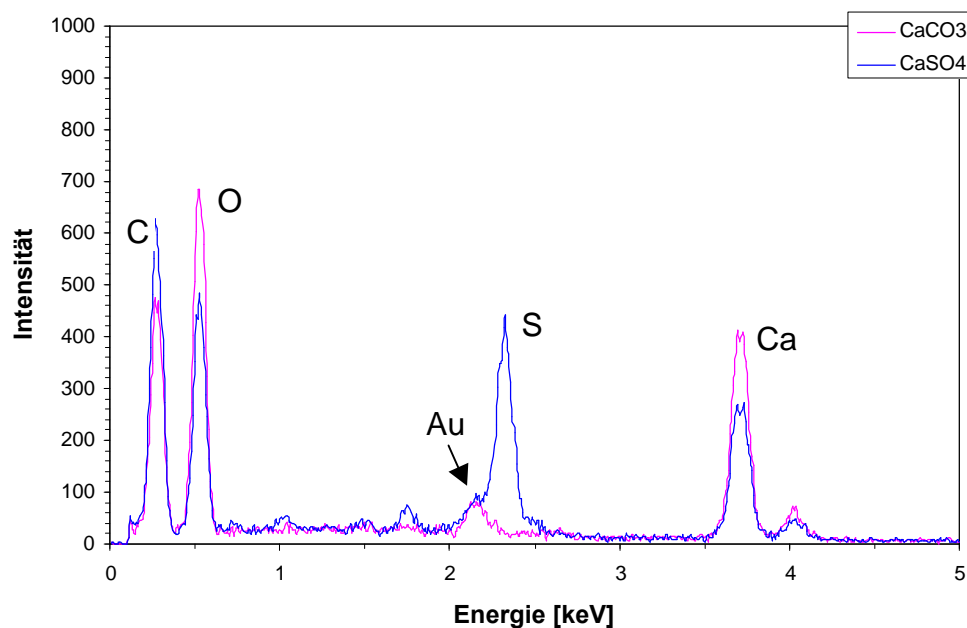


Abbildung 3-19: EDX-Spektren von zwei calciumreichen Partikeln. Das violette Spektrum gehört vermutlich zu einem Calciumcarbonatpartikel. Das blaue Spektrum zeigt wahrscheinlich ein Calciumsulfatpartikel. Man erkennt das Gold-Signal neben dem Schwefel-Signal. Die Spektren wurden bei 5 keV abgeschnitten, da keine weiteren Linien gefunden wurden.

**Schwefelhaltige Partikel:** Diese Partikel bestehen aus Schwefel, Natrium- und/oder Kalium. Es handelt sich vermutlich um Natrium- und/oder Kaliumsulfatpartikel. Solche Partikel sind typisch für ein städtisches Aerosol (Ericson et al., 1991). Sie können in verschiedenen industriellen Prozessen entstehen, unter anderem auch durch die Kohleverbrennung. Eine weitere Quelle sind gealterte Seesalzpartikel. Sie bilden sich während des Transportes in der Atmosphäre aus Natrium- und Kaliumchloridpartikeln durch teilweisen oder vollständigen Austausch der Chloridionen durch Sulfationen (z.B. Kerminen et al., 1998).

**Bleihalogenide:** In Südafrika wird noch zu 90% verbleites Benzin verwendet. Das Blei wird in Form von  $Pb(C_2H_5)_4$  als Antiklopfmittel dem Treibstoff zugesetzt und ist leicht flüchtig. Die in den Kraftfahrzeugabgasen emittierten Bleipartikel gelangen als Bleisulfate, -carbonate, -oxide und vor allem als Halogenide (Ethylbromid und -chlorid als Treibstoffzusatz (z.B. Schreiber et al., 1998, S. 21)) in die Atmosphäre (z.B. Post und Buseck, 1984; Horn, 1979, S. 66). Verstärkt sollten Teilchen im Submikrometerbereich an den Hauptverkehrsstraßen zu finden sein. In Chiawelo (Hauptver-

kehrsstraße) und auch in Diepkloof (Zentrum eines Wohngebietes) kommen diese Teilchen gleichermaßen selten vor. Dies liegt vermutlich an der Standortwahl der Probenahmestelle. In Chiawelo befindet sich die Probenahmestelle zwar nahe aber nicht direkt an der Hauptverkehrsstraße. Nach Horn (1979, S. 66) reichen schon einige 100 m aus, um die Bleipartikelkonzentration in der Atmosphäre erheblich abzusenken. Aus diesem Grund sind vermutlich die Partikelkonzentrationen an beiden Probenahmeorten ähnlich.

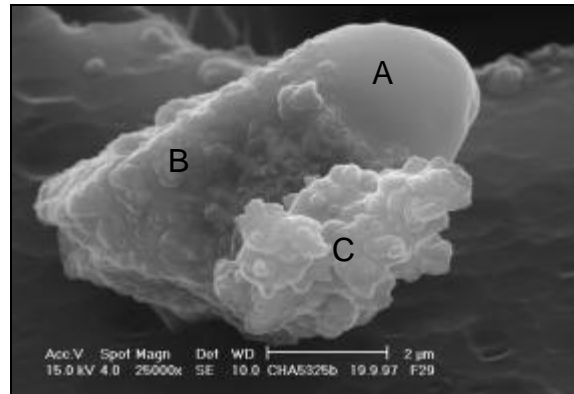


Abbildung 3-20: Bleihaltiges Agglomerat. A = bleiarmes, kohlenstoffdominiertes Teilchen. B = Alumosilikat. C = bleireiches Rußpartikel.

Die Bleihalogenide (Cl, Br) wurden ausschließlich in kohlenstoffdominierten Agglomeraten gefunden. In Abbildung 3-20 ist das Bleipartikel selbst nicht sichtbar. Nach den EDX-Spektren befindet sich das Bleiteilchen auf oder innerhalb des Rußpartikels (C). Vermutlich ist es innerhalb des Rußpartikels eingeschlossen, da sich Bleihalogenide an Luft zu  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  umwandeln würden.

### 3.2.1.3 Mischungen

In diesem Abschnitt werden nur interne Mischungen der Partikel betrachtet. Aerosole aus verschiedenen Quellen und/oder unterschiedlicher Zusammensetzung verbinden sich zu einem Partikel oder Tröpfchen und bilden eine interne Mischung (z.B. Tanner, 1998). Das Gegenstück zur internen ist die sogenannte externe Mischung. Aerosole aus unterschiedlichen Quellen verbinden sich nicht zu Mischpartikeln mit ähnlicher Zusammensetzung. Die Partikel aus den einzelnen Quellen bleiben also in der Atmosphäre voneinander getrennt. Der größte Teil der untersuchten Partikel lag als externe Mischung vor. Auch wenn an vielen der größeren Flugaschepartikel kleinere Flugaschen anhaften und die kohlenstoffdominierten Partikel untereinander koagulieren, so erfolgt die Mischung von Partikeln unterschiedlicher Zusammensetzung eher selten. Bei dem Soweto-Aerosol scheint es sich also um ein junges Aerosol zu handeln. Die Quellen der Aerosolproduktion sind nahegelegen.

Erwähnenswert sind schwefelhaltige Verbindungen (vermutlich Sulfate), die häufiger interne Mischungen mit anderen Partikeln eingehen (Tabelle 3-3 und Tabelle 3-4). Sie haften an Mineralstaub- oder Flugaschepartikeln und sind teilweise in kohlenstoffdominierten Teilchen vorhanden. Es gibt verschiedene Mechanismen, wie diese internen Mischungen entstehen können:

- a) Durch heterogene Kondensation an mineralischen Staub- und Flugaschepartikeln (z.B. Claes et al., 1998, S. 120). Bei der heterogenen Kondensation wird  $\text{SO}_2$  am Partikel adsorbiert. In Anwesenheit von  $\text{O}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird der Schwefel vom 4-wertigen zum 6-wertigen Schwefel oxidiert. In Anwesenheit von Wasser, also bei hoher Luftfeuchte, läuft diese Reaktion besonders gut ab. Durch Schwermetalle wie Eisen und Mangan, die vor allem in Flugaschepartikeln vorkommen (Querol et al., 1998), wird der Prozeß in der wäßrigen Phase katalysiert. Die entstehenden Sulfate sind auf der Oberfläche des Teilchens verteilt (Mamane et al. 1986) und im SE-Bild meist nicht zu erkennen, da sie nicht auskristallisieren. Die Katalyse kann ebenfalls durch Kohlenstoffpartikel erfolgen (z.B. Chang et al., 1981).
- b) Durch Koagulation von Sulfateilchen mit anderen Partikeln. Die Salzpartikel lassen sich häufig anhand ihrer Morphologie erkennen. Zum Beispiel sind Natriumsulfatpartikel mit Radien zwischen  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  und  $1\text{ }\mu\text{m}$  typischerweise auf größeren Flugaschepartikeln aus der Kohleverbrennung zu finden (Ericson et al., 1991). Oder Gipspartikel entstehen aus Ammoniumsulfat- und Calciteilchen (Mori et al., 1998).
- c) Durch Koaleszenz von Schwefelsäuretröpfchen mit mineralischen Staub- und Flugascheteilchen. Dabei wird das Partikel mit einem Sulfatüberzug versehen. Es kommt vor allem in den Vertiefungen der Partikel zu einer Anreicherung des Sulfates. Die Morphologie solcher Teilchen gibt keinen Aufschluß über die Anwesenheit von Salzen.
- d) Durch direkte Kondensation kann beim Verbrennungsprozeß Schwefel durch Abkühlung ohne Sulfatbildung direkt auf den Teilchen (kohlenstoffdominierte oder Flugascheteilchen) kondensieren (Mamane et al., 1986).

Im Mittel sind nur 10% der Mineralstaub- und Flugaschepartikel mit Schwefel (vermutlich Calciumsulfat) vergesellschaftet. Auffallend ist, daß die eisen- und manganreichen Partikel nicht häufiger Schwefel enthalten als die Staub- und Flugascheteilchen ohne Schwermetallanteil. Dies läßt vermuten, daß nur wenig  $\text{SO}_2$  in Soweto zum Sulfat oxidiert, und daß wegen mangelnder Luftfeuchte die katalytischen Eigenschaften des Eisens und Mangans nicht zum Tragen kommen.

Die Anteile der mit Sulfaten vergesellschafteten mineralischen Partikel werden in der Auflistung der Partikelanteile berücksichtigt.

### 3.2.1.4 Ammoniumsulfatpartikel

Es konnten Ammoniumsulfatpartikel weder anhand ihrer Morphologie noch mit Hilfe des EDX-Spektrums gefunden werden, obwohl solche Teilchen in städtischer Umgebung sehr wahrscheinlich sind. Ammoniumsulfatpartikel sind im Hochvakuum einigermaßen stabil, zersetzen sich aber bei Elektronenbeschuß. Im EDX-Spektrum zeigen auch die größeren Teilchen kaum ein Signal für den Stickstoff (pers. Mitteilung Ebert, 1999). Ammoniumsulfatpartikel entstehen in der Atmosphäre durch schrittweise Neutralisation von Schwefelsäuretröpfchen mit Ammoniak (Weisweiler und Schwarz, 1990). Das Nicht-Vorhandensein bzw. das Nicht-Auffinden dieser Teilchen kann verschiedene Gründe haben:

- a) Es sind überhaupt keine Schwefelsäuretröpfchen anwesend. Das würde bedeuten, daß das  $\text{SO}_2$  aus der Kohleverbrennung noch nicht zum Sulfat oxidiert wurde, und daß das gebildete  $\text{SO}_2$  schnell abtransportiert wird.
- b) Es steht kein  $\text{NH}_3$  zur Neutralisation von Schwefelsäuretröpfchen in der Atmosphäre zur Verfügung.
- c) Die Ammoniumsulfatpartikel können - wie schon von Even et al. (1998) im Transmissions-elektronenmikroskop gefunden wurde - eine interne Mischung mit Rußteilchen bilden. Da die Röntgenlinie von Stickstoff stark absorbiert wird, würde man in solchen Rußpartikeln neben Kohlenstoff nur etwas Schwefel finden.

Welche der drei Möglichkeiten am wahrscheinlichsten ist, ist schwer abzuschätzen. Auf diesen Sachverhalt wird noch einmal in der Diskussion näher eingegangen.

### 3.2.2 Anteile der verschiedenen Partikeltypen

Die Anteile der verschiedenen Partikelgruppen in den jeweiligen Proben werden hier anhand von Abbildungen und Tabellen besprochen. Ergänzend zu den Anzahlanteilen werden gleichermaßen die Volumenanteile der Gruppen sowie der Anteil der mit Schwefel vergesellschafteten Partikel in Abhängigkeit ihres Schwermetallgehaltes betrachtet.

- a) Die Anzahl der kohlenstoffdominierten Partikeltypen aus Verbrennungsprozessen nimmt vom Winter bis zum Sommer hin leicht ab. Trotz dieser Abnahme liegt der zahlenmäßige Anteil der kohlenstoffdominierten Teilchen immer bei etwa 90%. Eine Ausnahme ist die Sommerprobe aus Diepkloof. Teilweise enthalten die Partikel zusätzlich Schwefel und/oder Chlor und/oder Kalium. Alle kohlenstoffdominierten Partikel aus Verbrennungsprozessen enthalten im Vergleich zu den übrigen Jahreszeiten im Winter am häufigsten Schwefel. Die Riesenagglomerate liegen zahlenmäßig hinter der Gruppe der Silikat/Oxid/Hydroxid/Carbonatpartikel (Mineralstaubpartikel). In der Volumenverteilung allerdings dominieren sie die winterlichen Proben. Im Frühling kommt es zu einer erhöhten Rußbildung (Ruß 1) unter leichter Abnahme der kugelförmigen, kohlenstoffdominierten Partikel.

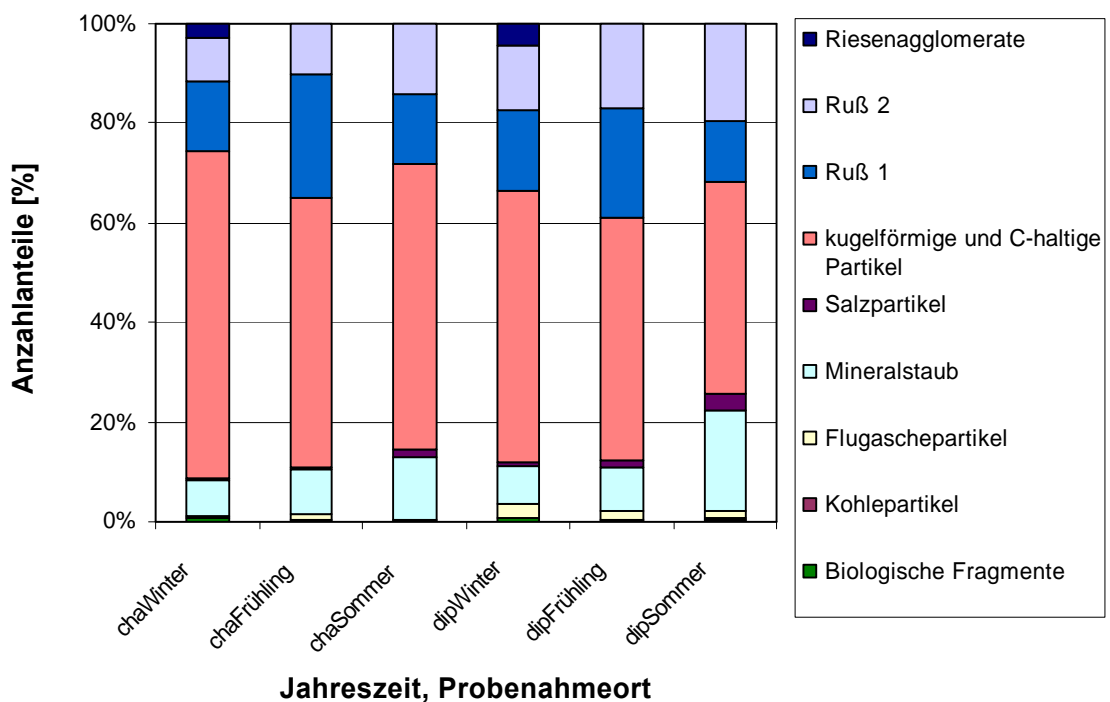


Abbildung 3-21: Anzahlanteile der Partikelgruppen des Soweto-Aerosols, aufgeführt nach Probenahmeort und Jahreszeit.

- b) Die Anteile der Kohlepartikel liegen bei allen Proben unter 1 %. Das gleiche gilt für biologische Partikel.
- c) Für beide Probenahmeorte gilt: Der Anteil der Staubpartikel (Silikat/Oxid/Hydroxid/Carbonatpartikel) steigt zum Sommer hin leicht an. Im Frühling sind weniger Staubpartikel mit Schwefel vergesellschaftet als im Winter und Sommer. In den Diepkloof-Proben sind die Staubpartikel

häufiger mit Schwefel vergesellschaftet als in den Chiawelo-Proben (Tabelle 3-2). Die Mineralstaubpartikel sind in Chiawelo häufiger eisenhaltig als in Diepkloof (Tabelle 3-3).

- d) Der Anteil der Flugaschepartikel in Chiawelo (< 1%) ist etwas kleiner als derjenige in Diepkloof (1.5 - 3%). Die Flugaschepartikel der Diepkloof-Probe sind im Mittel größer. Die Flugascheteilchen sind wie die Staubpartikel (s. dort) in Diepkloof häufiger mit Schwefel vergesellschaftet als in Chiawelo. Außerdem enthalten sie häufiger Schwermetalle. Hier sind vor allem Eisen, Mangan und in geringerem Maße Chrom anzuführen.
- e) Die Salzpartikel sind in Chiawelo ebenfalls etwas weniger stark vertreten als in Diepkloof.

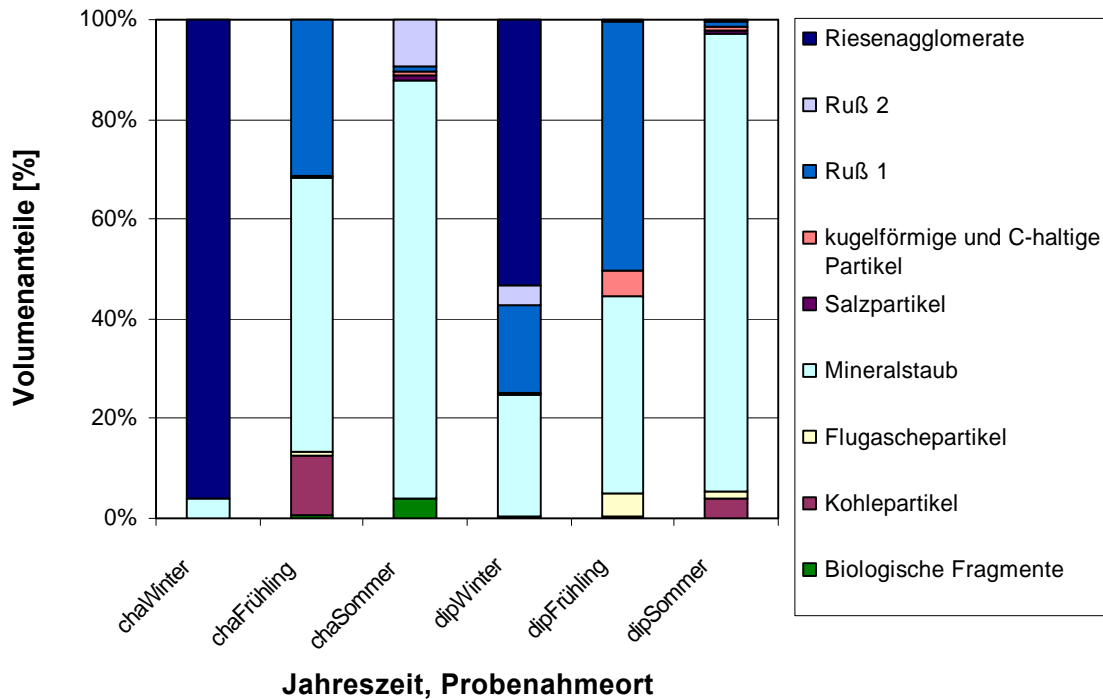


Abbildung 3-22: Volumenanteile der Partikelgruppen des Soweto-Aerosols aufgeführt nach Probenahmeort und Jahreszeit.

Es folgen die Tabellen, aus denen ersichtlich wird, wie häufig die Partikel mit Schwefel und anderen wichtigen Komponenten vergesellschaftet sind.

Tabelle 3-1: Kohlenstoffdominierte Partikel nach Sammelort und Jahreszeit. In den grau unterlegten Zeilen findet man die Partikelanzahl jeder Gruppe. Jede Gruppe wird weiter untergliedert in schwefelhaltig, schwefel-, chlor- und kaliumhaltig sowie schwefelfrei. Die absoluten Zahlen findet man in Anhang 5.5.8. SekT = Sekundärteilchen.

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
kugelförmige Partikel	4003	2301	3305	1448	1499	746
% kugelförmige Partikel + S	16%	3%		37%		6%
davon X% mit (S), Cl, K	2%			26%	1%	
% kugelförmige Partikel ohne S	84%	97%	100%	63%	100%	94%
Rußpartikel 1	856	1055	806	440	676	217
% Rußpartikel +S	15%	25%	1%	43%		6%
davon X% mit (S), Cl, K	1%	7%		32%	4%	
% Rußpartikel ohne S	85%	75%	99%	57%	100%	94%
Rußpartikel 2	524	434	817	348	528	341
% 110nm SekT + S	14%		5%	37%		14%
davon X% mit (S), Cl, K	3. %			33%	2%	
% 110nm SekT ohne S	86%	100%	95%	63%	100%	86%
Riesenteilchen, Artefakte	182			111		
Kohlepartikel	8	13	0	5	3	3
Kohlepartikel + S		8%				
Kohlepartikel ohne S	100%	92%	100%	100%	100%	100%
Biologische Partikel	35	10	16	17	13	8
Biologische Partikel + S	23%					33
Biologische Partikel ohne S	77%	100%	100%	100%	100%	67%

Tabelle 3-2: Mineralstaub- und Flugaschepartikel nach Sammelort und Jahreszeit. In den grau unterlegten Zeilen findet man die Partikelanzahl jeder Gruppe. Jede Gruppe wird weiter untergliedert in schwefelhaltig, schwefelfrei und schwermetallhaltig, schwermetallfrei. Die absoluten Zahlen findet man in Anhang 5.5.8. SchwerMe = Schwermetall, FlugAPtkl = Flugaschepartikel.

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
Mineralstaubpartikel	437	381	732	205	274	360
% Mineralstaubpartikel + S	6%	2%	9%	21%	11%	17%
davon X% + SchwerMe + S	2%	2%	1%	5%		3%
% Mineralstaubpartikel ohne S	94%	98%	91%	79%	89%	82%
davon X% + SchwerMe ohne S	39%	31%	40%	21%	56%	26%
Flugaschepartikel	29	40	11	72	50	28
Flugaschepartikel + S	3%	2%	11%	8%	6%	15%
Flugaschepartikel ohne S	97%	98%	89%	92%	94%	85%
FlugAPtkl + Schwermetall	63%	42%	55%	12%	46%	40%
FlugAPtkl + Schwermetall + S		2%	11%	6%		15%
FlugAPtkl ohne SchwerMe ohne S	63%	40%	44%	7%	46%	25%
Mn-haltige Flugaschepartikel	14%	10%	22%	7%	20%	40%
Mn-haltige Flugaschepartikel + S			11%	4%		15%
Mn-haltige Flugaschepartikel ohne S	14%	10%	11%	3%	20%	25%

In den zwei folgenden Tabellen werden die energie-dispersiv gemessenen Elementkombinationen (qualitativ) und deren Anteile innerhalb der Mineralstaubpartikel sowie der Salzpartikel angegeben.

Tabelle 3-3: Anzahlanteile der Mineralstaubpartikel. Die absoluten Zahlen findet man in Anhang 5.5.8.

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
Mineralstaubpartikel	437	381	732	205	274	360
Al	< 1%			1%		
Si	6%	10%	15%	7%	9%	11%
Fe	3%	2%		5%	3%	2%
Ca	< 1%			2%	2%	< 1%
Mg					< 1%	
Mg, Ca					< 1%	< 1%
Si, Ca			2%		2%	13%
Si, Fe		< 1%			< 1%	
Si, Ca, Fe				1%	< 1%	
Al, Si	40%	43%	31%	43%	20%	21%
Al, Si, K	4%	10%	5%	21%	3%	10%
Al, Si, Ca	4%	5%	7%	4%	6%	15%
Al, Si, Fe	34%	23%	31%	5%	27%	15%
Al, Si, K, Ca	< 1%	< 1%	< 1%			< 1%
Al, Si, K, Fe	< 1%	3%	3%	10%	11%	4%
Al, Si, Ca, Fe	1%	2%	4%		7%	3%
Al, Si, K, Ca, Fe					8%	1%
Mg, Si	< 1%					2%
Mg, Ca, Fe		< 1%				
Mg, Si, Fe	2%		2%			

Tabelle 3-4: Anzahlanteile der verschiedenen Salzpartikel. Die absoluten Zahlen findet man in Anhang 5.5.8.

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
Salzpartikel	12	20	80	17	38	27
Ca, Cl	17%			18%	14%	5%
Ca, P	25%		2%		25%	13%
Ca, S	33%	40%	79%	59%	61%	76%
Ca, K, S	25%	55%				
Na, S			17%			3%
Pb, Hal		5%	1%	24%		3%



### 3.2.3 Größenverteilungen der Partikeltypen

In den folgenden Abbildungen sind Größenverteilungen verschiedener Partikelgruppen dargestellt. Es handelt sich hierbei um die kohlenstoffdominierten Partikel aus Verbrennungsprozessen und um die Mineralstaubpartikel. Die anderen Partikeltypen wurden nicht aufgeführt, da sie im Verhältnis zu diesen Gruppen nur in geringer Anzahl vertreten sind. Abbildung 3-23 zeigt eine für Soweto typische Größenverteilung. Die Gesamtverteilung erhält man aus der Summe der einzelnen Kurven.

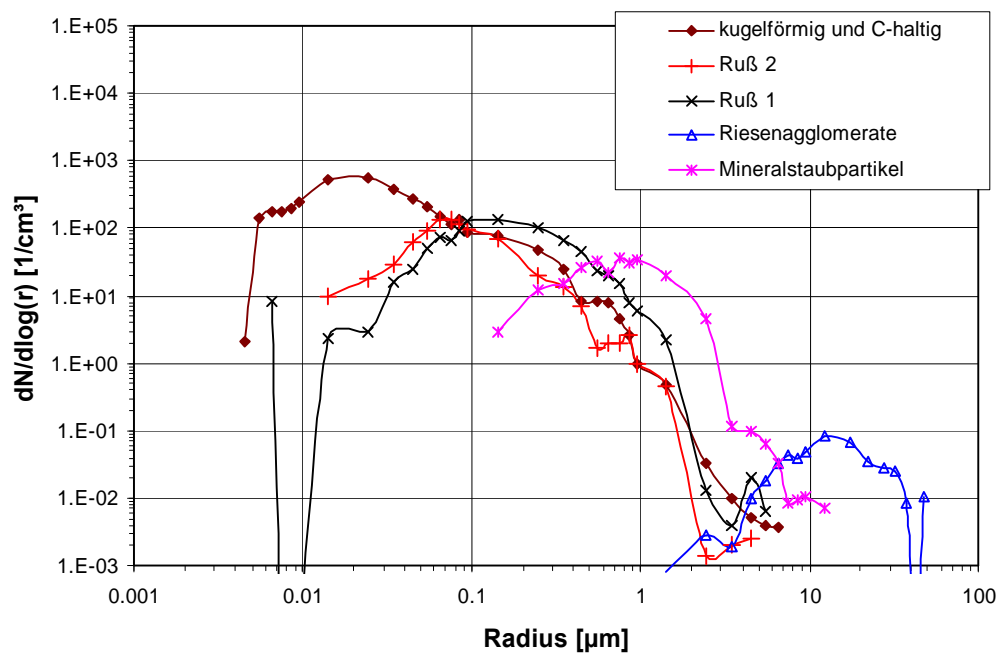


Abbildung 3-23: Größenverteilung der Winterprobe aus Chiawelo (cha5169). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 6086.

Die kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel zeigen typischerweise eine zweigipflige, breite Verteilung, die in manchen Proben plateauartig ist. Die Spannweite der Radien dieser Gruppen liegt in etwa zwischen 0.005 – 5 µm. Teilchen mit Radien außerhalb dieses Bereiches sind nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Agglomerate, die aus den 110 nm-Primärpartikeln aufgebaut sind, haben eine schmalere Größenverteilung mit einem Maximum bei 0.2 – 0.3 µm. Die Größenverteilung der typischen Rußpartikel ist gegenüber den 110 nm-Agglomeraten zu größeren Radien hin verschoben. Die Radien der Rußpartikel können bis auf 50 µm anwachsen. Die Riesenagglomerate heben sich mit ihren außerordentlich großen Radien deutlich von den anderen kohlenstoffdominierten Partikeln ab. Die Größenverteilung der Mineralstaubpartikel hat ein Maximum, das zwischen denen der Rußpartikel und denen der Riesenteilchen liegt. Die Formen der beschriebenen Größenverteilungen sind für alle Proben sehr ähnlich, daher wird an dieser Stelle nur noch die Winterprobe aus Diepkloof gezeigt, während die anderen Größenverteilungen im Anhang 5.5.10 zu finden sind. Die Riesenagglomerate sind in Diepkloof etwas kleiner als in Chiawelo, wie schon bei der Klassifizierung der Partikelgruppen erwähnt wurde.

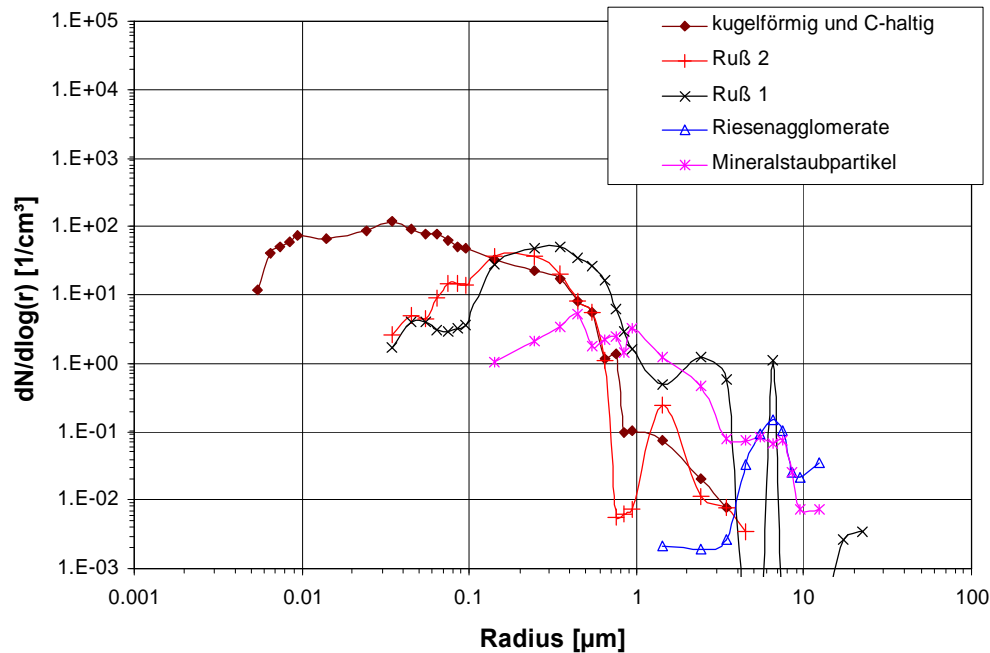


Abbildung 3-24: Größenverteilung der Winterprobe aus Diepkloof (dip5169). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 2665.

### 3.3 Proben aus anderen Stadtteilen Sowetos

Neben den Untersuchungen der Proben aus Chiawelo und Diepkloof wurden Übersichtsanalysen von Proben aus anderen Stadtteilen angefertigt. Es handelt sich hierbei um Proben aus Orlando, Tladi und Jabavu. Zur Analyse wurden hauptsächlich SE-Bilder aufgenommen.

In Orlando treten gegenüber Chiawelo und Diepkloof keine anderen Partikeltypen auf. In Tladi haben sich auf den Riesenagglomeraten vergleichsweise viele mineralische Staubpartikel abgeschieden, so daß die ursprüngliche Struktur der Riesenteilchen überdeckt wird (Abbildung 3-25).

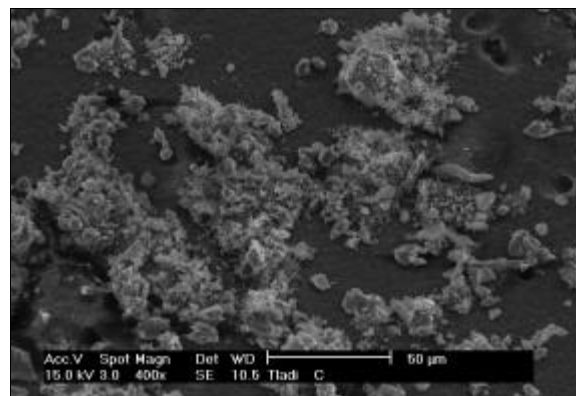


Abbildung 3-25: Grober Filter der Probe aus Tladi während der Heizsaison. Die Riesenteilchen werden durch mineralische Staubpartikel teilweise überdeckt.

Die Proben aus Jabavu wurden nicht auf Nuclepore-Filter, sondern auf Teflon-Filtern gesammelt. Daher konnte mit einer höheren Flußrate gesammelt werden. Abbildung 3-26 zeigt einen solchen Filter. Das kohlenstoffdominierte Material bildet einen unebenen Film aus, der vermutlich durch die Präparation der Proben einige Risse bekommen hat. Solche Proben sind zur Charakterisierung

von Einzelpartikeln nicht sinnvoll. Sie verdeutlichen aber, daß das Aerosol beim Auftreffen auf den Filter flüssig sein kann.

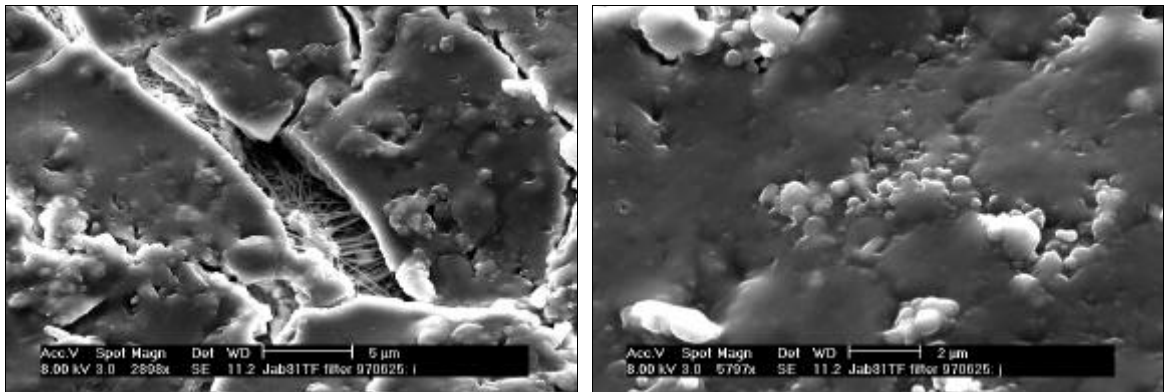


Abbildung 3-26: Proben aus Jabavu auf einem Teflon-Filter. links) Der unebene Film ist von mehreren Rissen durchzogen. In der Mitte des SE-Bildes läßt sich die faserartige Struktur des Filters erkennen. rechts) Detailaufnahme des Films aus kohlenstoffhaltigem Material.

### 3.4 Ergebnisse der TEM-Untersuchungen

Rußpartikel wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht (Frau Dr. G. Gorzawski, Institut für Mineralogie, Technische Universität Darmstadt). Es sollte die Kristallstruktur der kohlenstoffdominierten Teilchen geklärt werden. Vom Filter einer Chiawelo-Probe wurden dazu möglichst verschiedene Partikelgruppen auf ein mit Formvar beschichtetes Kupfer-TEM-Netz übertragen.

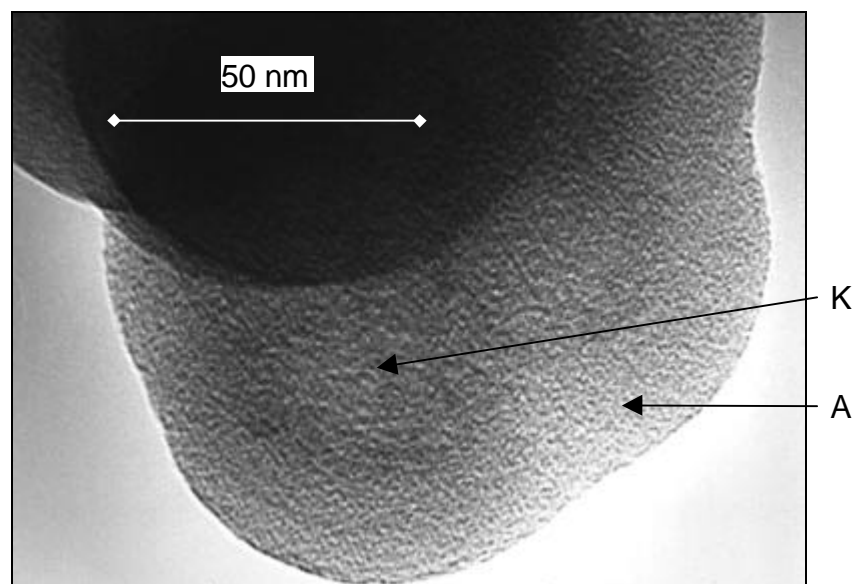


Abbildung 3-27: Hellfeldaufnahme eines Rußteilchens. Das Material bei Punkt K besteht aus kleinen, kristallinen Bereichen, die zueinander verschieden orientiert sind (Abbildung 3-28, links). In Punkt A ist das Material amorph (Abbildung 3-28, rechts).

Durch den Transfer konnten vor allem typische Rußteilchen auf dem Netz analysiert werden. Leider war es nicht möglich Primärteilchen der Riesenagglomerate (mittlerer Radius 110 nm), die noch durchstrahlbar sind, zu transferieren.

In Abbildung 3-27 erkennt man die kugelförmigen Primärteilchen, die während ihrer Entstehung zu einem Rußteilchen agglomeriert sind. Im inneren Bereich des Rußteilchens ist das Material graphitisch (Abbildung 3-28, links), während das kohlenstoffhaltige Material im äußeren Bereich amorph ist (Abbildung 3-28, rechts). Diese Ergebnisse unterstützen die in der Literatur geäußerte Vorstellung, daß sich verschiedene Kohlenwasserstoffe durch Oberflächenwachstum an dem zuerst aus der Gasphase entstandenen graphitischen Kohlenstoff anlagern (Bockhorn, 1994). Das Oberflächenwachstum kann sowohl an den Primärpartikeln als auch an den agglomerierten Primärpartikeln stattfinden. In letzterem Fall wird die Stabilität der Rußpartikel erhöht (Lahaye, 1992). Die inneren Bereiche der Rußpartikel sind also graphitisch, während die äußeren amorph sind. Die Netzebenenabstände der polykristallinen Bereiche liegen bei 0.335 nm. Das entspricht dem Netzebenenabstand von reinem Graphit (Lide, 1993, S. 4-141).

In den Rußteilchen konnten anhand von EDX-Spektren neben Kohlenstoff als Hauptbestandteil Sauerstoff und Schwefel als Nebenbestandteile nachgewiesen werden. Beugungsdiagramme von Ammoniumsulfat oder anderen Sulfaten konnten nicht nachgewiesen werden.

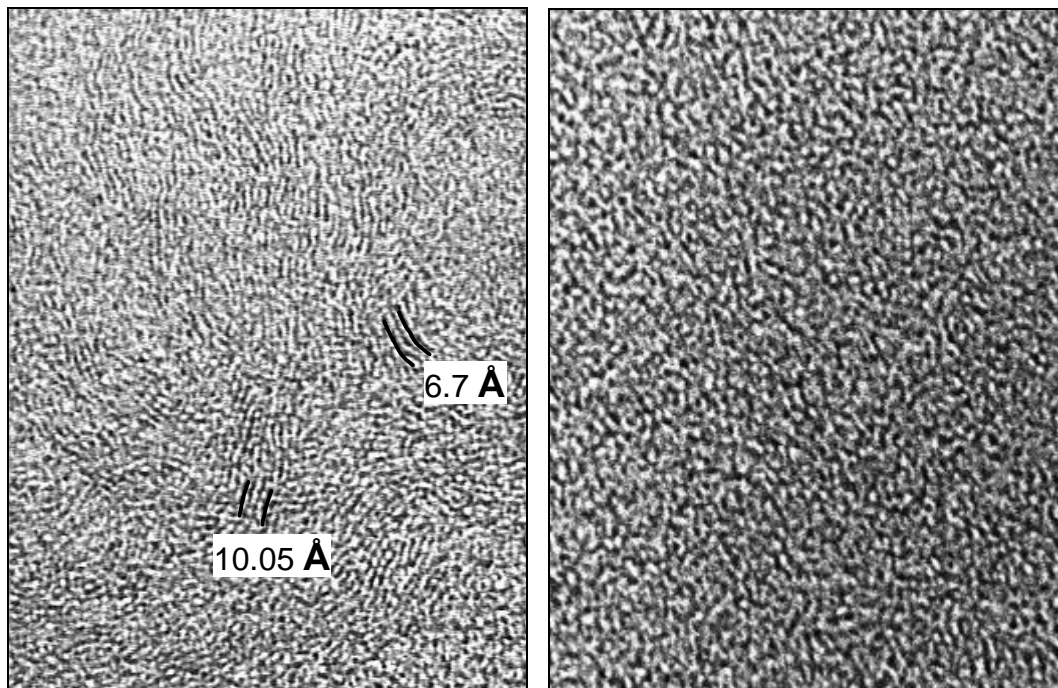


Abbildung 3-28: Hellfeldaufnahmen eines Rußteilchens bei gleicher Vergrößerung. links) Graphitischer Bereich des Rußteilchens. Die Netzebenenabstände des Graphits sind schwarz eingezeichnet. rechts) Amorpher Bereich des Rußteilchens.

Aus dem Hellfeldbild kann man die Volumenanteile des graphitischen und des amorphen oder organischen Kohlenstoffes nicht ablesen, da die Flächenanteile der zwei Phasen eine Funktion der Orientierung im Elektronenstrahl sind. Die Volumenanteile kann man z.B. mit Röntgenbeugungsmethoden (Pulvermethoden z.B. Debey-Scherrer) oder mit Hilfe eines thermischen Verfahrens nach Cachier et al. (1989) quantifizieren. Der prozentuale Anteil des graphitähnlichen Rußes am Gesamtkohlenstoffgehalt liegt je nach der Quelle der Teilchen und der Art der Verbrennung zwischen 16 und 40%.

### 3.5 Ergebnisse der Verbrennungsexperimente

Die Verbrennungsexperimente wurden durchgeführt, um für Soweto Referenzproben der typischen Verbrennungsprodukte der Kohle zu erzeugen. Die EDX-Untersuchungen des kohlenstoffhaltigen Materials ergaben ein äußerst schwaches Signal für Schwefel. Die Signale für Kohlenstoff und Sauerstoff wurden nicht betrachtet, da diese Elemente Hauptbestandteile des Nuclepore-Filters sind. Wenn auch keine Riesenteilchen auf den Filtern gefunden wurden, so bestätigt und ergänzt dieses Experiment, wie der folgende Abschnitt zeigt, die bisherigen Annahmen über die Natur der kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel.

**Entzündungs- und Ausklingphase (niedrigere Temperaturen):** Während der Entzündungsphase ist die Aerosolemission am stärksten. Auf dem groben Filter findet man einen erstarrten, vakuumbeständigen Flüssigkeitsfilm aus kohlenstoffhaltigem Material, der ganz oder teilweise (Abbildung 3-29) die Filterporen verschließt. Daraus läßt sich schließen, daß das emittierte Aerosol weitgehend flüssig ist. Auf dem feinen Filter dieser Probe (hier nicht gezeigt) sind sämtliche Poren durch einen erstarrten Flüssigkeitsfilm verschwunden.

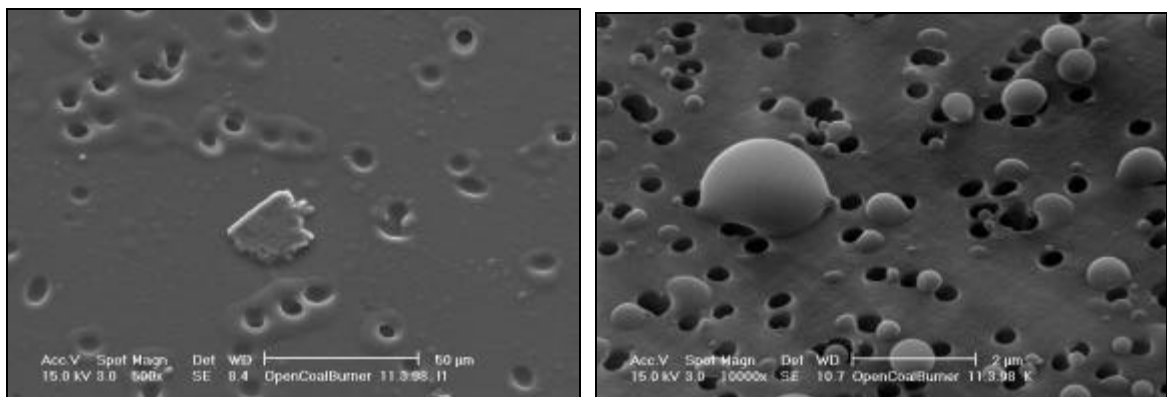


Abbildung 3-29: SE-Bilder der Verbrennungsexperimente. links) SE-Bild der Entzündungsphase. Ein Flüssigkeitsfilm überzieht den gesamten Filter. Manche Poren sind vollständig verschlossen. rechts) SE-Bild der Ausklingphase. Man sieht hauptsächlich abgeflachte Kugeln. Diese Formen lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die Teilchen bei der Impaktion noch flüssig waren.

Bei niedrigerer Konzentration bzw. höherem Trocknungsgrad der flüssigen Aerosole, also in der Ausklingphase, findet man auf dem feinen Filter ganz oder teilweise erstarrte Kugeln (Abbildung 3-29). Die erstarrten Kugeln weisen darauf hin, daß die Tropfen nicht erst auf dem Filter entstehen, sondern daß sie schon im Verbrennungsraum und/oder in der Atmosphäre durch Kondensation gebildet werden. Wie man in Abbildung 3-29 sieht, sind die hier auftretenden kugelförmigen Teilchen ( $r_{\text{Mittel}} = 0.184 \mu\text{m}$ ) denen der realen Sowetoproben bzw. den dort gefundenen kugelförmigen und kohlenstoffhaltigen Partikeln (Ruß 2) sehr ähnlich. Diese Ähnlichkeit bezieht sich sowohl auf die chemische Zusammensetzung als auch auf die Form und die Oberflächenbeschaffenheit.

**Hochtemperaturphase (höhere Temperaturen » 600 °C):** In der Hochtemperaturphase findet man keinen Flüssigkeitsfilm mehr. Auf dem groben Filter ließen sich keine Teilchen finden, da die

abgeschiedenen Partikel aus dieser Temperaturphase ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als diejenigen, die während der Entzündungs- und Ausklingphase entstehen. Auf dem feinen Filter gleichen die abgeschiedenen Partikel den Primärteilchen der Rußpartikel (Ruß 1) der Soweto-Proben (Abbildung 3-30). Dieses Experiment zeigt, daß bei höheren Verbrennungstemperaturen die Masse der partikulären Emissionen beträchtlich verringert wird.

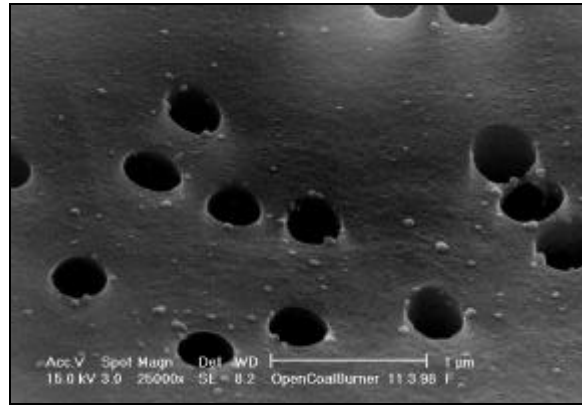


Abbildung 3-30: SE-Bild der Verbrennungsexperimente. Kleine Partikel mit einem mittleren Radius von  $0.016 \mu\text{m}$  übersähen den Filter.

Wie läßt sich der Unterschied der Emissionen während der verschiedenen Phasen der Verbrennung erklären? Denkbar ist, daß bei niedrigen Temperaturen die durch die Kohlepyrolyse freierwerdenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe wegen Sauerstoffmangel und geringer Verbrennungstemperatur nicht vollständig verbrannt werden können. Bei diesen flüchtigen Verbindungen handelt es sich vermutlich um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die dann an kleineren Teilchen, wie man sie in der Hochtemperaturphase findet, kondensieren können. Bei höheren Temperaturen werden die PAKs in stärkerem Maße verbrannt und es entstehen die kleineren Rußpartikel ( $r_{\text{Mittel}} = 0.016 \mu\text{m}$ ).

Zusammenfassend soll noch einmal betont werden, daß die in Soweto gefundenen kugelförmigen und kohlenstoffhaltigen Partikel eindeutig aus der Kohleverbrennung stammen. Weiter ist zu vermuten, daß sich die kleineren kugelförmigen Teilchen in jeder Temperaturphase bilden. In den Niedertemperaturphasen jedoch werden die flüchtigen Komponenten nicht verbrannt, sondern kondensieren an den kleineren Teilchen und bilden größere Tröpfchen, die durch Abkühlen erstarren. Gestützt wird diese Vermutung durch zwei Tatsachen:

- a) Im erstarrten Flüssigkeitsfilm der Proben befinden sich kleine Erhebungen, die auf feste Bestandteile der Emission schließen lassen.
- b) Auch Martins et al. (1998) finden, daß die Radien des Verbrennungsaerosols von Biomasse während des Aufenthaltes in der Atmosphäre anwachsen können.



### 3.6 Ergebnisse des Heizexperimentes

Das Heizexperiment wurde durchgeführt, um festzustellen, ob das kohlenstoffdominierte Aerosol schmilzt, oder ob es sublimiert. Dazu wurde ein Teil der winterlichen Chiawelo-Probe auf einen Quarzglasr  ger aufgebracht. Von der Probe wurde bei 21  C eine Fotografie angefertigt. Die Temperatur des Heiztisches wurde dann mit einer Heizrate von 5  /min bis auf 250  C angehoben. Währenddessen wurde die Probe fotografiert. Ab etwa 100  C kann man eine leichte Abnahme des kohlenstoffhaltigen Materials verzeichnen. Wie man aus dem Vergleich der Aufnahmen bei 21  C und bei 250  C sieht, schmelzen die Teilchen nicht. Würden sie schmelzen, dann m   sten sich nach und nach Tröpfchen ausbilden, die sich teilweise miteinander verbinden. Stattdessen erkennt man aus der Abbildung 3-31, daß die Teilchenansammlungen kleiner werden. Das Material geht durch Sublimation in die Gasphase über und schlägt sich auf dem kühleren Deckglas des Heiztisches wieder nieder.

Daraus schließt man, daß die kohlenstoffhaltigen Partikel hauptsächlich aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) bestehen, da organische Materialien nicht sublimieren sondern eher schmelzen würden.

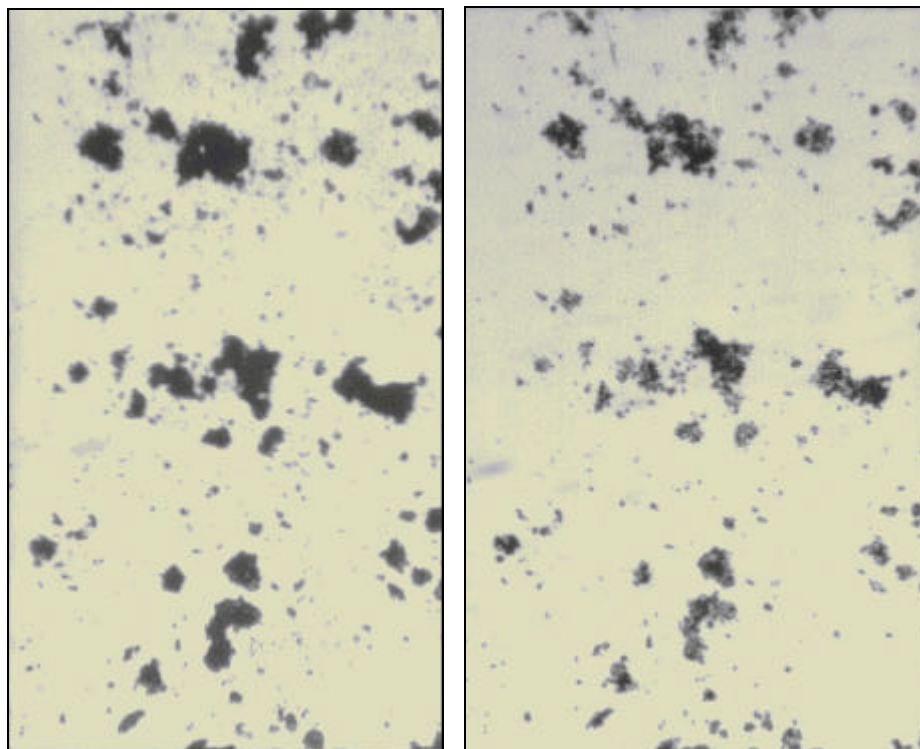


Abbildung 3-31: Partikelansammlung des Verbrennungsaerosols der winterlichen Chiawelo-Probe. links) Probe bei 21  C. rechts) Probe nach 250  C.

## 4 Diskussion und Ausblick:

Die Diskussion gliedert sich in drei Teile. Zuerst werden die Ergebnisse, die sich aus der Bildung der Partikelgruppen ergeben, diskutiert. Anschließend wird die Bildung der Riesenteilchen näher betrachtet und bewertet. Da die Diskussionsergebnisse die Größenverteilungen beeinflussen, werden diese Verteilungen im dritten Teil besprochen. Weiterführende Arbeiten oder noch zu klärende Gesichtspunkte werden in den einzelnen Abschnitten diskutiert. Auf einen gesonderten Ausblick wird daher verzichtet.

### 4.1 Wichtige Partikelgruppen

**Verbrennungsaerosol:** Durch die in Soweto verwendete Kohle und die Art der Verbrennung (Abschnitt 3.5) liegt der Anteil des Verbrennungsaerosols mit Ausnahme der Sommerproben immer oberhalb von 90% (Abbildung 3-21) des Gesamtaerosols. Abgesehen von den Riesenteilchen, wurden in Soweto drei verschiedene Verbrennungsaerosoltypen gefunden (Abschnitt 3.2.1.1). Vergleicht man die Morphologie dieser drei Aerosoltypen mit Verbrennungsaerosol aus der Literatur und mit eigenen Experimenten, so kann man folgende Schlüsse ziehen:

- a) Die kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel werden durch Kohleverbrennung (Abschnitt 3.5) bzw. Holzverbrennung (Martins et al. 1998) gebildet. Die Partikel vom Typ Ruß 2 sind Agglomerate der größeren, kugelförmigen Partikel, die sich aufgrund der hohen Konzentrationen in der Atmosphäre bilden können. Einschränkungen werden in Abschnitt 4.3 erläutert.
- b) Die kleineren Rußagglomerate ( $r \leq 1 \mu\text{m}$ ) vom Typ Ruß 1 entstehen durch Kraftfahrzeuge (z.B. Feugier und Gateau, 1989), durch Kohleverbrennung (z.B. Katrinak et al., 1992) sowie während der Biomasseverbrennung (z.B. Gaudichet et al., 1995).
- c) Die größeren Rußagglomerate ( $r \geq 1 \mu\text{m}$ ) vom Typ Ruß 1 können während der Kohleverbrennung (z.B. Veranth et al., 1998) und durch Verbrennung von Biomasse (z.B. Martins et al. 1996) entstehen.

Die obige Einteilung zeigt, daß man nicht immer anhand der Partikelform und/oder Partikelgröße des Verbrennungsaerosols seine genaue Quelle bestimmen kann. Das Verbrennungsexperiment zeigte allerdings, daß die kugelförmigen und kohlenstoffhaltigen Partikel ausschließlich durch die Öfen der Haushalte in die Atmosphäre gelangen. Die privaten Haushalte tragen im Frühling und Sommer zwischen 50-70% zum Gesamtaerosol bei. In den Wintermonaten erhöht sich dieser Anteil drastisch, so daß man von fast 100% ausgehen kann.

Es gibt Versuche, mit Hilfe der fraktalen Dimension eines Teilchens seine Quelle genauer festzulegen (z.B. Katrinak et al., 1992). Der Aufwand, diese Versuche weiterzuführen, würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen. Zum einen ist zur Bestimmung der fraktalen



Dimension eine aufwendige Bildanalyse der Teilchen nötig. Zum anderen muß jede in Frage kommende Quelle sorgfältig beprobt und analysiert werden, ehe man eine Mischung der Quellen untersuchen kann. Auch wenn die fraktale Dimension der Teilchen nicht bestimmt wurde, so konnten die größeren Unterschiede der Partikelmorphologie zur Aufteilung in die oben schon mehrfach erwähnten Partikelgruppen genutzt werden.

Die Reduktion des Verbrennungsaerosols kann z.B. durch folgende Maßnahmen erfolgen:

- a) Der Einsatz von Öfen, die einen heißere und damit effizientere Verbrennung der Kohle erlauben. Leider erhöht sich mit der Effizienz/Verbrennungstemperatur auch die Konzentration der Stickoxide.
- b) Effiziente Verbrennung der Kohle in Kraftwerken zur Stromerzeugung. Die Masse der emittierten Rußteilchen pro Tonne Kohle wird geringer. Rußteilchen aus Kohlekraftwerken sind kleiner ( $r \approx 0.01 \mu\text{m}$ ) und haben damit eine längere Aufenthaltszeit in der Atmosphäre. Außerdem werden diese Teilchen durch die hohen Schornsteine in höhere Luftschichten befördert, in denen sie Tausende von Kilometern verfrachtet werden können (Garstang et al., 1996).
- c) Solare Maßnahmen zur Erzeugung von Wasserdampf. Es wurde z.B. ein auseinanderfaltbarer Parabolspiegel entwickelt, der es ermöglicht, Wasser in einem Kochtopf, der im Brennpunkt des Spiegels hängt, zum Kochen zu bringen. Diese Lösung scheint zumindest für die Sommermonate ideal. Ob sie in den Wintermonaten funktioniert und ob sie überhaupt praktikabel ist, bleibt abzuwarten.

Eine Einteilung der kohlenstoffhaltigen Partikel in verschiedene Partikelgruppen ist auch wichtig, wenn man den Einfluß der Partikelformen auf ihre optischen Eigenschaften betrachten möchte. Dies sollte nicht in dieser Arbeit geschehen. Allerdings sollten Voraussetzungen geschaffen werden, um in weiterführenden Arbeiten die erstellten Größenverteilungen (Anhang 5.5.10) als Funktion der chemischen und der physikalischen Eigenschaften anzuwenden. Vor allem sollte die genauere Einteilung der Partikel nach ihren Formen die bisherigen theoretischen Berechnungen präzisieren, so daß die mit Hilfe der Partikeldaten berechneten optischen Eigenschaften mit den experimentellen Werten der optischen Messungen besser übereinstimmen (Wendisch und Keil, 1999).

**Kohlepartikel:** Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals auch Kohlepartikel in der Atmosphäre gefunden (Abschnitt 3.2.1.1). In anderen elektronenmikroskopischen Untersuchungen werden Kohlepartikel wegen ihrer silikatischen Anteile und der mangelnden Möglichkeit, Kohlenstoff zu detektieren, als Mineralstaubpartikel erkannt. Da der Extinktionskoeffizient für Kohlepartikel etwa 100mal größer ist als für Mineralstaubpartikel (Seinfeld und Pandis, 1998, S. 1144), könnte eine solche Fehleinschätzung Auswirkungen auf die Berechnung der optischen Partikeleigenschaften haben. Obwohl die in Soweto gemessenen Konzentrationen für Kohlepartikel gering sind ( $< 1\%$ ) gegenüber den für Mineralstaubpartikel gemessenen (20 – 30%), können diese wenigen Teilchen zu einer Trübung der Atmosphäre führen, die vergleichbar mit der Trübung durch die Staubpartikel

ist. Ebenso ist es möglich, daß sich größere Kohlepartikel in der Atmosphäre aufhalten, die sich wegen ihrer Größe ( $r \geq 5 \mu\text{m}$ ) nicht quantitativ durch Einsaugen sammeln lassen. Zur quantitativen Sammlung müßten spezielle Impaktoren mit rotierenden Impaktionskörpern installiert werden (May und Clifford, 1967; Noll et al., 1985). Sollten sich wirklich viele größere Kohlepartikel in der Atmosphäre Sowetos befinden, haben sie ihrer Größe wegen nur eine geringe Aufenthaltszeit und können nur das lokale Klima beeinflussen.

**Mineralstaubpartikel:** Der Anteil der Mineralstaubpartikel steigt zum Sommer hin leicht an. Dieser Anstieg resultiert wahrscheinlich aus den höheren Windgeschwindigkeiten im Sommer, durch die verstärkt auch größere Teilchen in die Atmosphäre eingebracht werden können (Livingstone und Warren, 1996, S. 14).

Tabelle 4-1: Auflistung der Anzahlanteile [%] der eisenhaltigen Partikel nach Sammelort und Jahreszeit.

Anzahlanteile [%]	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
Fe-haltige Partikel	38	29	40	17	55	24

Nach Untersuchungen von Annegarn et al. (1998) ist Straßenstaub stark eisenhaltig. Diese Ergebnisse konnten in dieser Arbeit zumindest teilweise bestätigt werden. Zählt man die Anzahlanteile der eisenhaltigen Partikel zusammen, so sind in zwei von drei Fällen in Chiawelo diese Anteile gegenüber Diepkloof erhöht (Tabelle 4-1). Bei der Mehrzahl der eisenhaltigen Partikel handelt es sich um Alumosilikate. Die größte Gruppe der eisenhaltigen Partikel ist die der Al, Si, Fe-haltigen Mineralstaubpartikel. Man kann dieses Ergebnis als Ergänzung zur Bulk-Analyse sehen. Die Einzelpartikelanalyse zeigt, daß diese Alumosilikate kleinere eisenhaltige Anhaftungen haben können, die aus den Kraftfahrzeugemissionen stammen. Die Probenahmestelle Diepkloofs liegt in der Nähe von unbefestigten Schutthalden. An windigen Tagen sollten solche Mineralstaubpartikel die Atmosphäre in Diepkloof beeinflussen. Nach Annegarn et al. (1998) sind Staubpartikel von den Schutthalden Sowetos reich an Silicium. Anhand der Morphologie und mit Hilfe der Anzahlanteile konnte eine Beeinflussung durch die Schutthalden nicht festgestellt werden. Dies liegt vermutlich daran, daß während der Meßtage keine Anströmung aus Nordosten vorlag.

Wie in Tabelle 3-3 gezeigt, sind einige der Mineralstaubteilchen mit Schwefel vergesellschaftet. Da Schwefel nicht in die Kristallstruktur von silikatischen Mineralen eingebaut wird, kann man schwefelhaltige Mineralstaubpartikel als Teilchen betrachten, die anthropogen beeinflusst sind. Der Schwefel liegt vermutlich als Sulfat vor (Abschnitt 3.2.1.3). In Diepkloof sind die Staubpartikel häufiger mit Schwefel vergesellschaftet als in Chiawelo. Wieso die Teilchen gerade in Diepkloof verstärkt Schwefel enthalten, konnte nicht geklärt werden. Auffällig ist, daß nicht nur die Mineralstaubpartikel häufiger mit Schwefel vergesellschaftet sind, sondern auch die kohlenstoffdominierten Verbrennungsaerosole. Vermutlich sind die Teilchen in Diepkloof schon länger in der Atmosphäre. Durch ihre längere Reaktionszeit können sie z.B. verstärkt mit  $\text{SO}_2$  reagiert haben. Interessanterweise sind die schwermetallhaltigen Mineralstaubpartikel im Mittel ähnlich häufig mit

Schwefel vergesellschaftet wie die Teilchen ohne Schwermetallanteil. Die katalytischen Eigenschaften der Schwermetalle scheinen für die Schwefeldioxid-Oxidation nicht relevant zu sein. Eventuell durch die geringe Luftfeuchte können die Metalle ihre Katalysator-Wirkung nicht entfalten. Die Sulfate erkennt man auf den Mineralstaubpartikeln nicht anhand ihrer Morphologie. Vermutlich ist die Salzkonzentration zur Ausbildung von geometrisch geformten Salzkristallen zu klein. Der recht hohe Anteil an Mineralstaubpartikeln ließe sich mit Mitteln zur Vermeidung der Bodenerosion zurückdrängen.

**Flugaschepartikel:** Die Flugaschepartikel sind in Diepkloof gegenüber Chiawelo leicht erhöht. Da die Anzahl der gefundenen Flugaschepartikel pro Probe meistens wesentlich kleiner als 100 Teilchen ist, sollte der Variation der Flugascheanteile mit der Jahreszeit und der Probenahmestelle nicht allzu große Bedeutung beigemessen werden. Auch an Flugaschepartikeln können sich Sulfate abscheiden. Wegen des höheren Schwermetallgehaltes und ihres Ursprunges in der Kohleverbrennung (direkte Nachbarschaft von  $\text{SO}_2$ ) könnte man annehmen, daß solche Teilchen häufiger Schwefel enthalten als die Mineralstaubpartikel. Wie aus Tabelle 3-3 hervorgeht, ist dies aber nicht der Fall.

**Bleipartikel:** Formenti (1998) findet in Soweto während des Berufsverkehrs einen Konzentrationsanstieg der Bleiverbindungen und der Silikate. Begründet wird dies damit, daß die Kraftfahrzeuge neben der Emission von Bleiverbindungen den Straßenstaub aufwirbeln und so einen zusätzlichen Eintrag in die Atmosphäre bewerkstelligen. Eine Korrelation von Bleiverbindungen und Silikaten konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden, da die Proben nicht stündlich gewechselt wurden, sondern das Aerosol eines ganzen Tages darstellen. Die bleihaltigen Partikel, die gefunden wurden, sind alle in Rußpartikel eingebettet (Abbildung 3-20). Man kann diese Teilchen also nicht anhand ihrer Partikelform ausfindig machen, sondern muß sie als heterogenen Bestandteil der rußartigen Partikel ansehen. Ist das Rußteilchen groß im Verhältnis zum bleihaltigen Partikel, so läßt sich im EDX-Spektrum das Blei nicht nachweisen. Dies kann zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen.

**Mischungen:** Wie schon im Ergebnisteil erwähnt, bilden sich keine ausgeprägten, internen Mischungen in Soweto aus. Auch finden sich nur selten gealterte, also stark komprimierte Rußpartikel. Beide Punkte sprechen dafür, daß es sich um ein junges Aerosol handelt. Der Großteil des Aerosols wird vermutlich direkt in Soweto gebildet. Durch die starke Quellstärke Sowetos treten die Partikel, die aus der Umgebung nach Soweto gelangen, in den Hintergrund.

**Ammoniumsulfatpartikel:** Einzelne Ammoniumsulfatpartikel wurden nicht in dem städtischen Aerosol Sowetos gefunden. Im Ergebnisteil (Abschnitt 3.2.1.4) wurden drei verschiedene Gründe dafür aufgeführt:

- a) Es findet keine Umwandlung von  $\text{SO}_2$  zu Schwefelsäure statt.
- b) Ammoniak zur Neutralisation der Schwefelsäure ist nicht vorhanden.
- c) Ammoniumsulfatteilchen sind mit Rußpartikeln vergesellschaftet.

Formenti (1998) findet während der Verbrennungsphasen einen Anstieg der Schwefelkonzentration im Soweto-Aerosol um den Faktor 2 von etwa  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  auf  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Es scheint also, daß eine Umwandlung von  $\text{SO}_2$  zum Sulfat in der Atmosphäre Sowetos möglich ist, die nicht vollständig sein muß. Punkt a) wird somit unwahrscheinlich. Punkt b) kann anhand der Ergebnisse nicht direkt verifiziert werden, da die Zusammensetzung der Gasphase nicht bestimmt wurde. Kommen wir zu Punkt c). Even et al. (1998) konnte mit Hilfe von TEM-Aufnahmen belegen, daß Rußpartikel interne Mischungen mit Ammoniumsulfatpartikeln eingehen können. Die Morphologie der Rußteilchen wird dadurch nicht oder nur kaum berührt. Auch im EDX-Spektrum würde man wegen der geringen Konzentrationen und der hohen Absorption der Röntgenintensität des Stickstoffes kaum ein Signal für Stickstoff erhalten. Außer Kohlenstoff, etwas Sauerstoff und Schwefel kann man keine weiteren Elemente nachweisen. Da Ruß durchaus als Katalysator für die  $\text{SO}_2$ -Oxidation fungieren kann (Chughtai et al., 1993), ist es möglich, daß die in dieser Arbeit gefundenen schwefelhaltigen Rußteilchen interne Mischungen von Ruß und Ammoniumsulfat darstellen. Neben Ammoniumsulfat können natürlich auch Schwefelsäure und/oder Calciumsulfat auftreten. Die Schwefelsäure würde sich allerdings durch die Analyse im Rasterelektronenmikroskop verflüchtigen und ist somit nicht mehr nachweisbar.

## 4.2 Wege zur Bildung der Riesenagglomerate

Wie schon im Ergebnisteil ausführlich dargestellt, bestehen die Riesenagglomerate aus vielen kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Primärpartikeln, die in den Agglomeraten häufig zu erkennen sind. Diese Agglomerate müssen also durch Koagulation bzw. Koaleszenz der Primärpartikel entstehen. Zur Abschätzung des Bildungsmechanismus werden denkbare Entstehungsarten der Riesenagglomerate betrachtet. Die dabei ausgearbeiteten Modelle müssen mindestens drei Punkte erklären können:

- a) die unterschiedlichen Größen der Riesenagglomerate,
- b) ihre kugelförmige Gestalt,
- c) die unterschiedliche Morphologie und Porosität der Agglomerate, die alle aus dem gleichen kohlenstoffdominierten Material bestehen.

Insgesamt drei Mechanismen der Agglomeratbildung werden anschließend erläutert. Die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Mechanismen wird in einem zweiten Schritt bewertet. Die Bildung der Riesenagglomerate kann:

- a) im Verbrennungsraum,
- b) in der Atmosphäre,
- c) oder auf dem Kernporenfilter stattfinden.

In allen Mechanismen wird die Bildung der Riesenagglomerate hauptsächlich durch Koagulation bzw. Koaleszenz betrachtet, da die Morphologie der Teilchen eindeutig auf solch eine Entstehungsweise hinweist. Sind die Agglomerate einmal entstanden, so können sie theoretisch durch andere Prozesse nachträglich modifiziert werden. Gerade die Betrachtung der Modifikationen der Agglomerate führt zu den drei unten aufgeführten schematischen Bildungsmechanismen (Abbildung 4-1 bis Abbildung 4-2). Für die Plausibilitätsprüfung des Bildungsmechanismus im Verbrennungsraum wurden Verbrennungsexperimente durchgeführt. Zur Bildung der Riesenpartikeln innerhalb der Atmosphäre wurden Koagulationsrechnungen angestellt. Für die Bildung der Riesenagglomerate auf dem Filter wurde die Zeit abgeschätzt, in der sich die Poren verengen bzw. verschließen können.

### 4.2.1 Bildung der Riesenagglomerate im Verbrennungsraum

Die Agglomerate vom Typ A bilden sich durch Koagulation der festen Primärpartikel. Nach der Analyse der Morphologien der Typen B bis D (Abschnitt 3.2.1.1) können diese Agglomerate auf zwei verschiedene Weisen entstehen:

- a) Durch nachträgliches Anschmelzen der Agglomerate vom Typ A im Verbrennungsraum. Unterschiedliche Temperaturprofile führen zu den drei verschiedenen Morphologien B, C und D. Das Anschmelzen der Agglomerate erscheint unwahrscheinlich, da die Rußteilchen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, die eher sublimieren als schmelzen.

- b) Durch Koagulation/Koaleszenz der teilweise flüssigen Primärpartikel. Wegen der unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalte der Primärpartikel bilden sich die verschiedenen Partikeloberflächen aus.

Die Riesenagglomerate im Verbrennungsraum müßten innerhalb weniger Sekunden durch Koagulation entstehen. Wovon hängt nun in erster Linie die Koagulationsgeschwindigkeit ab? Wie in Abschnitt 4.2.2.1 später noch erläutert wird, ist die Geschwindigkeit der Koagulation im Verbrennungsraum unter anderem eine Funktion der Anfangskonzentration der Primärteilchen sowie der Turbulenz in der Brennkammer. Da weder die Anfangskonzentration der Primärteilchen noch das Ausmaß der Turbulenz bekannt sind, wurde ein Verbrennungsexperiment (Abschnitt 3.5) mit südafrikanischer Kohle durchgeführt. Wenn sich Riesenagglomerate in einem typischen südafrikanischen Ofen bilden, dann sollten sich wenigstens einige von ihnen auf einem Filter abscheiden lassen. Da dies - wie in Abschnitt 3.5 belegt - nicht der Fall war, kann man diesen Bildungsmechanismus ausschließen. Auch die weniger großen Riesenteilchen vom Typ B, C und D wurden auf den Filtern des Verbrennungsexperimentes nicht gefunden. Sie können also weder aus den Riesenteilchen vom Typ A durch Anschmelzen unter Volumenverlust entstehen (Abbildung 4-1), noch werden sie aus teilweise flüssigen Primärteilchen bzw. Tröpfchen innerhalb des Verbrennungsraumes gebildet.

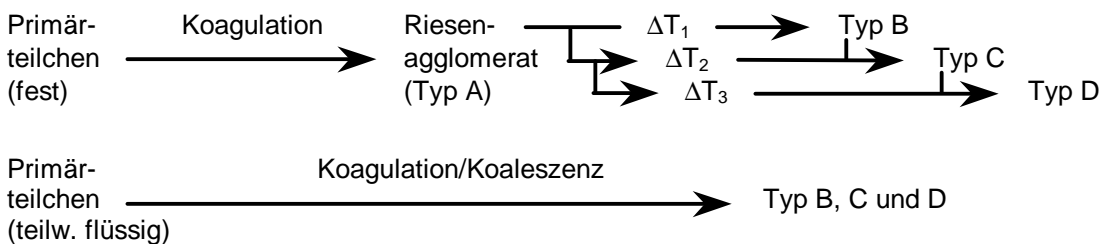


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der denkbaren Bildungsmechanismen der Riesenagglomerate im Verbrennungsraum.  $\Delta T_1 < \Delta T_2 < \Delta T_3$ .

Zwei weitere Argumente gegen die Bildung im Verbrennungsraum sind:

- Die sehr großen Teilchen müßten nach bzw. während ihrer Entstehung die noch nicht entzündeten Kohleschichten durchströmen, ohne an ihnen durch Impaktion abgeschieden zu werden.
- Es müßten sich zumindest einige wenige Riesenteilchen auch im Frühling oder Herbst bilden.

## 4.2.2 Bildung der Riesenagglomerate in der Atmosphäre

Nach Modell 2 bilden sich die Riesenagglomerate innerhalb der Atmosphäre aus festen und aus teilweise flüssigen Primärpartikeln durch Koagulation bzw. Koaleszenz. Die verschiedenen Agglomeratmorphologien entstehen wieder durch den unterschiedlichen Flüssigkeitsgehalt der Primärteilchen. Die Typen B, C und D können jedoch nicht durch Kondensation von kohlenstoffdominiertem Material (organische Verbindungen oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, PAKs) aus Agglomeraten vom Typ A entstehen, da zwischen den Typen A und B eine drastische Volumenverminderung erklärt werden muß. Die Bildung der Riesenagglomerate vom Typ A erfolgt also räumlich getrennt von den anderen Agglomerattypen.

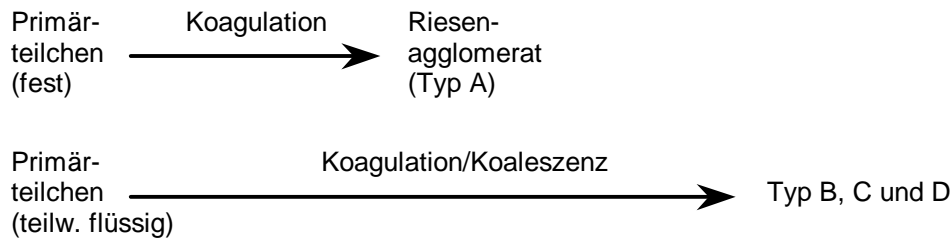


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der denkbaren Bildungsmechanismen der Riesenagglomerate in der Atmosphäre. Diesen Mechanismus kann man formal auch als Beschreibung der Agglomeratbildung auf dem Filter betrachten.

Sind solche Überlegungen realistisch? Die Konzentration der Primärteilchen wird in der Atmosphäre gegenüber der Brennkammer durch Verdünnung herabgesetzt. Eine Volumenerhöhung z.B. um den Faktor 10 erniedrigt die Konzentration um denselben Faktor. Die Koagulation ist also in der Atmosphäre langsamer als im Verbrennungsraum. Auch eine Erhöhung der Koagulationsrate durch Turbulenz ist zu vernachlässigen, da der Koagulationskoeffizient durch Turbulenz in der Atmosphäre für Teilchen kleiner  $5\ \mu\text{m}$  immer kleiner ist als der Koeffizient durch Diffusion (Seinfeld und Pandis, 1998, S. 666). Soll die Koagulation dennoch in der Atmosphäre stattfinden, so muß der Konzentrationsabfall der Primärteilchen durch eine höhere Reaktionszeit kompensiert werden. Neben der Koagulationsgeschwindigkeit ist also die Aufenthaltsdauer der Agglomerate in der Atmosphäre wichtig. Die Aufenthaltsdauer von Aerosolen ist in ruhiger und trockener Luft von ihrer Masse abhängig und beträgt für Teilchen mit Radien zwischen  $0.1 - 1\ \mu\text{m}$  im Mittel acht Tage (Jaenicke, 1988). Je höher die Masse der Teilchen wird, desto stärker sedimentieren die Teilchen aufgrund der Schwerkraft aus. So haben Teilchen mit Radien von  $10\ \mu\text{m}$  und einer Dichte von  $1\ \text{g/cm}^3$  eine Verweilzeit von etwa 30 Minuten. Die Riesenagglomerate müßten sich daher in etwa dieser Zeitspanne bilden können, damit man sie in der Atmosphäre finden kann.

Bevor die Koagulationsberechnungen sowie die Abschätzung der Aufenthaltsdauer der Riesenagglomerate durchgeführt werden, noch eine Anmerkung zu den festen und flüssigen Primärpartikeln. Feste Primärteilchen sind - wie im Verbrennungsexperiment gezeigt werden konnte - getrocknete Tropfen des Verbrennungsaerosols. Da die festen Primärteilchen hauptsächlich in Chiawelo auftauchen, ist zu vermuten, daß es in der direkten Nachbarschaft zu den Sammelgeräten keine offenen Feuerstellen gibt. Dies steht im Einklang mit der näheren Umgebung der Sammelstellen in Chiawelo. Es befinden sich keine privaten Wohnhäuser in unmittelbarer Nähe. Die Sammelstelle in Diepkloof dagegen liegt im Zentrum eines Wohngebietes. Die direkten Quellen des Verbrennungsaerosols liegen also näher an der Sammelstelle. Hier wird auch flüssiges Aerosol gesammelt.

#### 4.2.2.1 Grundlagen der Koagulation

Bei der Koagulation verbinden sich zwei in einem fluiden Medium suspendierte Teilchen miteinander. Es können sich zwei Primärteilchen (Monomere), ein Primärteilchen und ein Agglomerat, im folgenden n-mer genannt, zwei gleich große oder zwei verschieden große Agglomerate durch Stoß verbinden. Die Effizienz dieses Stoßes wurde in dieser Arbeit mit 100% angenommen, da

eine obere Abschätzung vorgenommen werden sollte. Die Aerosolpartikel können durch verschiedene Mechanismen koagulieren. Innerhalb der Atmosphäre erfolgt die Koagulation in erster Linie durch die Brownsche Bewegung. Hinzu kommt z.B. die Koagulation durch turbulente Mischung des umgebenden Mediums und durch Sedimentation sowie die Koagulation durch elektrisch geladene Teilchen. Die Beschreibung der Koagulationsmechanismen sowie weitere Grundlagen zur Koagulation findet man z.B. in Seinfeld und Pandis (1998) S. 656ff oder wesentlich ausführlicher bei Fuchs (1964) bzw. Drake (1972).

Die Koagulation durch Turbulenz, Sedimentation oder durch elektrische Anziehung wurde nicht berücksichtigt, da sie unter den hier gegebenen Bedingungen der Atmosphäre keine nennenswerte Änderung der Koagulationsrate herbeiführt (Seinfeld und Pandis, 1998, S. 666).

Der Koagulationskoeffizient wird allgemein nach Gleichung 4-1 berechnet. Eine Auflistung von speziellen Koagulationskoeffizienten der verschiedenen Größenbereiche (Kontinuum, Übergangsbereich, Gaskinetik) findet man in Tambour und Seinfeld (1980).

$$K_{jn} = \left[ \frac{2 * k * T}{3 * \mu} * \frac{(D_{pj} + D_{pn})^2}{D_j * D_n} \right] * \beta = K * \frac{(D_{pj} + D_{pn})^2}{D_j * D_n} * \beta$$

Gleichung 4-1: Definition des Koagulationskoeffizienten für Partikel derselben Zusammensetzung nach Walter (1973).  $K_{jn}$  = Koagulationskoeffizient [ $\text{m}^3/\text{s}$ ],  $j$  und  $n$  = Anzahl der Primärteilchen innerhalb eines Agglomerates,  $k$  = Boltzmann Konstante [ $\text{J/K}$ ],  $T$  = Temperatur [ $\text{K}$ ],  $\mu$  = Viskosität der Luft [ $\text{Pa s}$ ],  $D_{pj}$  = Partikeldurchmesser [ $\text{m}$ ],  $D_i$  = Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $\beta$  = Korrektur für  $K_{12}$  im Übergangs- und Molekularregime nach Fuchs (1964) oder Dahneke (1983). Der Korrekturterm  $\beta$  ist im Größenbereich des Kontinuums = 1.

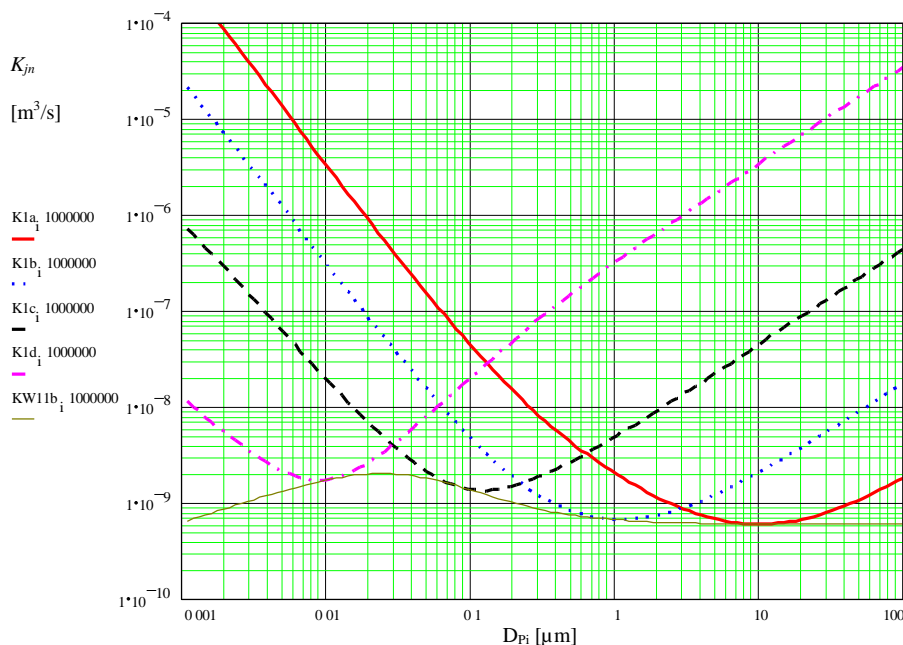


Abbildung 4-3: Berechnung des Koagulationskoeffizienten nach Walter (1973). Die Kurven  $K1a-d$  zeigen den Verlauf des Koagulationskoeffizienten [ $\text{m}^3/\text{s}$ ], wobei ein Teilchendurchmesser (z.B.  $D_{pi}$ ) auf 10, 1, 0,1 bzw. 0,01  $\mu\text{m}$  festgelegt wurde. Kurve  $KW11b$  zeigt den Verlauf, wenn die Durchmesser  $D_{pj}$  und  $D_{pn}$  der koagulierenden Teilchen immer gleich groß sind.

Der Koagulationskoeffizient und damit die Koagulationsrate ist am kleinsten, wenn die Durchmesser der koagulierenden Partikel gleich groß sind (Abbildung 4-3 bzw. Kurve  $KW11b$ ). Teilchen



unterschiedlicher Größe dagegen haben eine höhere Koagulationsrate (Kurven K1a-d). Die Koagulationsgleichung ergibt sich ganz allgemein wie folgt aus dem Produktionsterm sowie dem Verlustterm der n-mere (s. Gleichung 4-2).

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = \frac{1}{2} * \left( \sum_{j=g}^{n-g} K_{j,n-j} * N_j * N_{n-j} \right) - \left( N_n * \sum_{j=g}^{\infty} K_{n,j} * N_j \right) \quad \text{mit } n \geq 2$$

Gleichung 4-2: Koagulationsgleichung ohne Kondensation, Verdunstung oder Sedimentation.

Es handelt sich hierbei um eine nichtlineare Differentialgleichung. Eine allgemeingültige, analytische Lösung wurde bisher nicht gefunden. Trifft man jedoch Vereinfachungen, so kann man diese Differentialgleichung für Spezialfälle lösen. Smoluchowski (1916) z.B. erhielt eine Lösung für monodisperses Aerosol und kleine Koagulationszeiten, indem er den Koagulationskoeffizienten als Konstante einführte.

Zur genaueren Lösung der Differentialgleichung wurden drei verschiedene Verfahren mit zunehmender Genauigkeit ausgewählt. Anfangs wurde eine analytische Lösung von Lee (1983) verwendet. Diese konnte mit Hilfe der Lösung von Park et al. (1999) verfeinert werden. Zur weiteren Absicherung wurden die Berechnungen mit Hilfe eines numerischen Verfahrens präzisiert, das freundlicherweise von Herrn Priv. Doz. Dr. K.-H. Naumann am Forschungszentrum Karlsruhe (Institut für Meteorologie und Klimaforschung) mit Hilfe des Programmes Cosima durchgeführt wurde.

Tabelle 4-2: Gegenüberstellung der Voraussetzungen und Einschränkungen bzw. Möglichkeiten der drei verschiedenen Lösungsansätze zur Koagulation. Eingeklammerte Werte sind gewählte Optionen, die in dem entsprechenden Modell auch anders hätten gewählt werden können. <sup>1)</sup>Programmierung in eigener MathCAD-Datei. <sup>2)</sup>Durchführung der Koagulationsberechnungen mit Hilfe einer Excel-Datei, die mir vom Arbeitskreis Prof. Dr. H. Fissan freundlicherweise zugänglich gemacht wurde. Sie enthält die aktualisierten Formeln nach Park, Lee, Fissan und Otto (1999). <sup>3)</sup>Durchführung der Berechnung von Herrn Priv. Doz. Dr. K.-H. Naumann (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Meteorologie und Klimaforschung)

Voraussetzungen + Einschränkungen	Analytische Lösung n. Lee (1983) <sup>1)</sup>	Analytische Lösung n. Park et al. (1999) <sup>2)</sup>	Numerische Lösung mit Cosima <sup>3)</sup>
Primärteilchen müssen kugelförmig sein.	+	+	(+)
Effizienz der Koagulation = 100%	+	+	(+)
Homogene Verteilung der Primärpartikel, konstante Temperatur	+	+	+
Berücksichtigung der Polydispersivität des Aerosols	+	+	+
Die Größen der Primärpartikel müssen lognormalverteilt sein.	+	+	-
Die Form der Verteilung der Partikelgrößen darf sich während der Koagulation ändern.	-	-	+
Berücksichtigung der Porosität der Teilchen	+	+	+
Berücksichtigung der Sedimentation der Teilchen	-	-	(+)
Koagulation durch Turbulenz	-	-	(-)

In den hier angewandten Verfahren (Anhang 5.5.5 und 5.5.6) nach Lee (1983) bzw. dem verfeinerten Verfahren nach Park (1999) wird der größenabhängige Koagulationskoeffizient beibehalten. Dies wird bewerkstelligt, indem man die Form der Größenverteilung festlegt. Da Größen der Aerosolpartikel sehr häufig lognormalverteilt sind, wurde die Lognormalverteilung gewählt. Mit allen drei Verfahren erhält man Ausdrücke für die drei Parameter (Konzentration, mittlerer Radius und Standardabweichung der Teilchen), die die untersuchten Aerosolgrößenverteilungen beschreiben. Die relevanten Voraussetzungen und Einschränkungen der drei verschiedenen Modelle sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

#### 4.2.2.2 Berechnung der Konzentration der Primärteilchen

*Mittlere Konzentration der Primärteilchen:* Bevor die Koagulationsrechnungen durchgeführt werden können, muß klar sein, in welcher Konzentration die Primärteilchen in der Atmosphäre Sowetos vorliegen. Da direkte Messungen der Primärpartikelkonzentration nicht vorhanden sind, muß die Konzentration der Primärteilchen abgeschätzt werden. Zumindest die mittlere Konzentration der Primärteilchen läßt sich mit Hilfe der Anzahlkonzentrationen verschiedener Partikelgruppen bestimmen. Als erstes muß die Form der Größenverteilung der Primärpartikel bestimmt werden. Dazu wurde mit Hilfe der nicht agglomerierten, kugelförmigen Teilchen die Größenverteilung der Primärpartikel aufgestellt. Diese Größenverteilung wurde mit der Verteilung der kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel der feinen Filter verglichen. Beide Verteilungen zeigen keine signifikanten Unterschiede (Abbildung 3-7). Die Annahme, daß die Riesenteilchen aus den kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikeln entstanden sind, scheint also berechtigt. Diese wird auch von der Tatsache gestützt, daß die Primärteilchen der Riesenagglomerate und die kugelförmigen Teilchen die gleiche chemische Zusammensetzung haben. Die auf diese Weise bestimmte Verteilung der Primärpartikel ist in Abbildung 4-4 abgebildet.

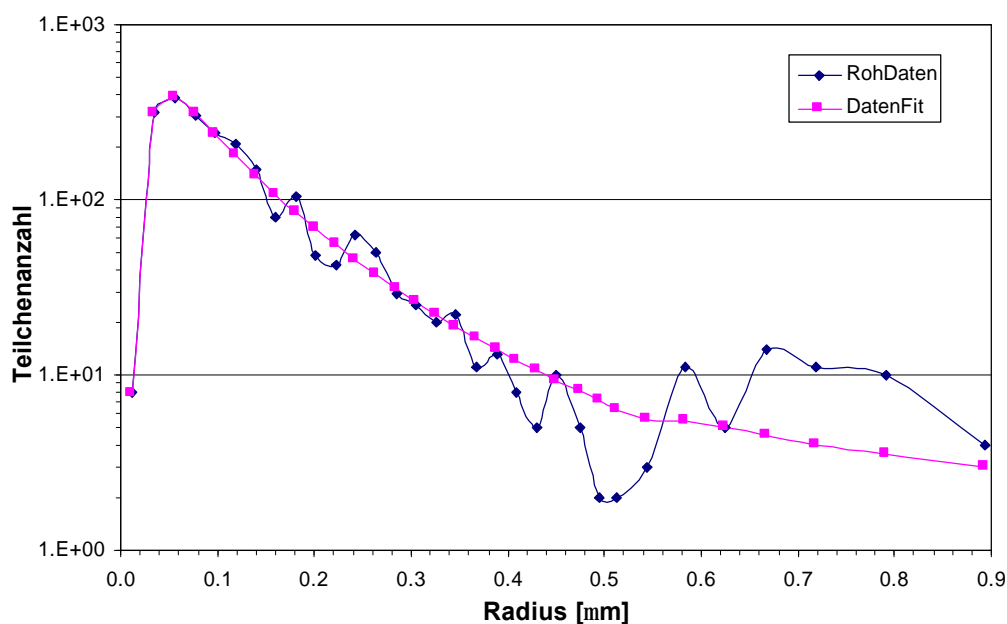


Abbildung 4-4: Teilchenanzahlen der kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel pro Größenintervall.

Die experimentell bestimmten Partikelanzahlen wurden als Lognormalverteilung gefittet (Abbildung 4-4). Mit Hilfe dieser Kurve, des für die Porosität korrigierten Volumens der Riesenagglomerate und des Volumens der kleineren 110 nm-Agglomerate (Ruß 2) wurde die Ausgangsverteilung der Primärpartikel berechnet. Dabei wurde klar, daß sich in den Riesenpartikeln die weitaus größte Anzahl der Primärteilchen befindet. Für die Winterproben aus Chiawelo bzw. Diepkloof ergaben sich folgende über den Tag gemittelte Konzentrationen der Primärteilchen:

$$N_0 \text{ (Chiawelo)} = 24\,300/\text{cm}^3$$

$$N_0 \text{ (Diepkloof)} = 14\,400/\text{cm}^3$$

Im folgenden wird nur die etwas höhere Konzentration aus Chiawelo betrachtet. Man kann also von einer mittleren Teilchenkonzentration während eines Wintertages von etwa  $25\,000/\text{cm}^3$  ausgehen. Die Richtigkeit, mit der die Anfangskonzentration der Primärteilchen bestimmt wurde, hängt einerseits von der eingangs bestimmten Verteilung der kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel ab und andererseits von der Annahme, daß die Verteilung der einzelnen kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel der Verteilung der Primärpartikel in den Riesenagglomeraten entspricht. Eine Abschätzung, wie groß der dabei gemachte Fehler ist, fällt für den ersten Fall schwer. Denn eine kleine Abweichung bei Partikeln mit größeren Radien, führt zu einer drastischen Veränderung in der Gesamtkonzentration der Primärpartikel. Die Koagulationsrechnungen sollten daher sicherheitshalber auch mit Konzentrationen berechnet werden, die ein bis zwei Größenordnungen höher sind als die hier gefundenen. Wegen des möglicherweise großen Fehlers wird auch nicht näher auf die Konzentrationsunterschiede zwischen Chiawelo und Diepkloof eingegangen. Der Fehler bezüglich der Verteilung der Primärpartikel in den Riesenpartikeln ist dagegen klein.

*Maximale Konzentration der Primärteilchen:* In Abbildung 4-5 sieht man den Verlauf der geometrisch gemittelten Rußkonzentration während eines Junitages. Aus dieser Abbildung lassen sich für diese Arbeit zwei wesentliche Aussagen treffen:

- a) Die Konzentration der Primärteilchen variiert während des Tages. Die mittlere Tageskonzentration des Rußes kann auf ca. das Dreifache ansteigen. Schaut man sich die nicht gemittelten Tagesdaten des Monats Juni an, so kann die Konzentration sogar auf das Sechsfache vom Tagesmittel ansteigen (Annegarn et al., 1998). Da die Konzentration der Primärteilchen einen starken Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit hat, sollte man diese Variation bei der Berechnung der Koagulation berücksichtigen. Geht man davon aus, daß die Rußkonzentration aus Abbildung 4-5 mit der Konzentration der Primärteilchen proportional ist, so läßt sich die maximale Konzentration der Primärteilchen abschätzen. Der Wert von  $25\,000/\text{cm}^3$  läßt sich also noch einmal mit einem Faktor 3 bis 6 multiplizieren. Die abgeschätzte Maximalkonzentration würde dann zwischen  $75\,000 - 150\,000/\text{cm}^3$  liegen.
- b) Die hohen Rußkonzentrationen werden innerhalb kürzester Zeit erzeugt. Nach dieser Erzeugungsphase werden die kohlenstoffdominierten Komponenten der Atmosphäre langsam abgebaut, um nach etwa 12 Stunden wieder anzusteigen. Aufgrund des Tagesgangs des Rußes wurde bei den Koagulationsberechnungen auch von einer Anfangskonzentration ausge-

gangen, die mit der Zeit abnimmt. Auf einen konstanten Quellterm wie in Peterson et al. (1977), der für eine konstante Konzentration der Primärteilchen sorgt, wurde verzichtet.

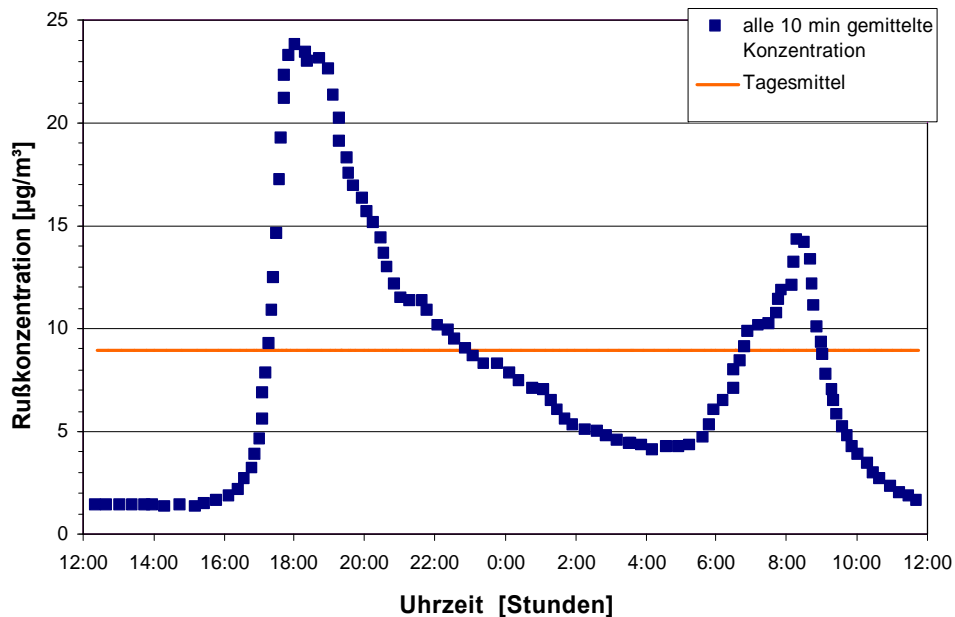


Abbildung 4-5: Geometrisch gemittelter Tagesverlauf der Rußkonzentration [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] für den Monat Juni. Reproduziert aus Annegarn et al., 1998, S. 39.

- c) Im übrigen stimmt der Konzentrationsverlauf des Rußes gut mit den Ergebnissen aus dem Verbrennungsexperimenten überein. Auch hier war es so, daß die Verschmutzung zu Beginn des Verbrennungsprozesses am höchsten war.

#### 4.2.2.3 Berechnung der Koagulation

Die Berechnung der Koagulation wurde - wie in Abschnitt 4.2.2.2 abgeleitet - mit folgenden Konzentrationen und Parametern durchgeführt:

Tabelle 4-3: Ausgangsdaten zur Berechnung der Koagulation.

Anfangskonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Bemerkung
$7.5 \cdot 10^4$	maximale Konzentration 1
$1.5 \cdot 10^5$	maximale Konzentration 2
$1.5 \cdot 10^6$	um 1 Größenordnung höhere Konzentration
$1.5 \cdot 10^7$	um 2 Größenordnungen höhere Konzentration
$1.5 \cdot 10^8$	um 3 Größenordnungen höhere Konzentration
<b>Parameter der Verteilung der Primärpartikel</b>	
$r_0 = 0.11 \mu\text{m}$	$\sigma_{v0} = 1.04$

Die stark erhöhten Konzentrationen wurden wegen der Unsicherheit bei der Bestimmung der Konzentration der Primärteilchen in der Atmosphäre gewählt. So sollte mit der Variation der Konzen-

trationen geklärt werden, ob sich aufgrund einer drastischen Konzentrationszunahme ein stark verändertes Koagulationsverhalten ergibt oder nicht. In Tabelle 4-4 findet man die Ergebnisse der Koagulationsberechnungen sowohl nach Lee (1983) als auch nach Park et al. (1999). Ausgangskonzentrationen der Primärteilchen, mittlere Radien sowie die Streuung der Radien in Form der Standardabweichung sind für verschiedene Koagulationszeiten ( $t = 0, 30, 60$  und  $160$  min) aufgeführt.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Koagulationsrechnung nach Lee (1983) (grau unterlegt) und nach Park et al. (1999).  $N$  = Konzentration der Primärteilchen zur Zeit  $t$ ,  $R(\text{mittel})$  = mittlerer Radius der Primärteilchen bzw. der Agglomerate zur Zeit  $t$ ,  $R(\text{mittel})$  bestimmt die Lage des Maximums der Lognormalverteilung,  $\sigma$  = Standardabweichung der Lognormalverteilung.

	$t = 0$ min	$t = 30$ min		$t = 60$ min		$t = 160$ min	
		Lee	Park	Lee	Park	Lee	Park
$N [1/\text{cm}^3]$	75 000	59 300	70 300	49 100	66 900	31 100	52 700
$R(\text{mittel}) [\mu\text{m}]$	0.11	0.12	0.11	0.12	0.11	0.14	0.12
$s$	1.04	1.16	1.08	1.2	1.11	1.25	1.17

$N [1/\text{cm}^3]$	150 000	98 200	134 000	73 000	116 000	39 300	83 800
$R(\text{mittel}) [\mu\text{m}]$	0.11	0.12	0.11	0.14	0.12	0.16	0.13
$s$	1.04	1.2	1.11	1.24	1.15	1.28	1.21

$N [1/\text{cm}^3]$	1 500 000	239 100	629 000	129 900	367 000	51 500	188 000
$R(\text{mittel}) [\mu\text{m}]$	0.11	0.19	0.14	0.23	0.16	0.31	0.2
$s$	1.04	1.3	1.24	1.31	1.27	1.32	1.29

$N [1/\text{cm}^3]$	15 000 000	279 100	1120 000	140 900	630 000	53 100	239 000
$R(\text{mittel}) [\mu\text{m}]$	0.11	0.38	0.24	0.48	0.29	0.66	0.4
$s$	1.04	1.32	1.29	1.32	1.3	1.32	1.31

$N [1/\text{cm}^3]$	150 000 000	283 900	1680 000	142 100	795 000	53 300	35 000
$R(\text{mittel}) [\mu\text{m}]$	0.11	0.82	0.44	1.03	0.57	1.43	0.74
$s$	1.04	1.32	1.31	1.32	1.31	1.32	1.31

Aus Tabelle 4-4 erkennt man, daß die Konzentration der Primärteilchen zwar einen großen Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit hat, man sieht aber auch, daß die Variation der Primärpartikelkonzentration das Koagulationsverhalten nicht so drastisch verändert, daß um zwei Größenordnungen größere Riesenagglomerate entstehen. Da Lee (1983) nicht die verschiedenen Größenbereiche berücksichtigt, schreitet die Koagulation nach seinem Modell schneller voran als nach dem verfeinerten Modell von Park et al. (1999).

In Abbildung 4-6 findet man den Verlauf der Koagulation für längere Koagulationszeiten. Die Zunahme des Radius um nur eine Größenordnung (von  $0.1 \mu\text{m}$  auf  $1 \mu\text{m}$ ) liegt bei moderaten Primärpartikelkonzentrationen bei 1 bis 2 Jahren. Daher läßt sich schließen, daß die Riesenpartikel nach den zwei Modellen von Lee und von Park auf keinen Fall in einem sinnvollen Zeitraum gebildet werden können. Man kann nach diesen Modellen sogar annehmen, daß

110 nm-Partikeln während ihrer Aufenthaltszeit in der Atmosphäre ihren Radius durch Agglomeration nur verdreifachen können.

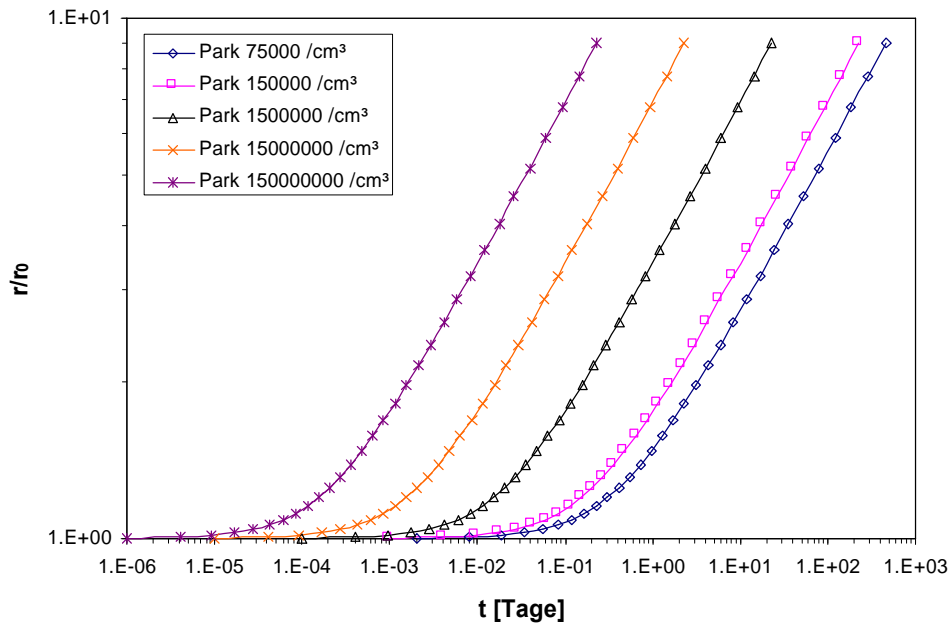


Abbildung 4-6: Anstieg des mittleren Radius durch Koagulation als Funktion der Koagulationszeit nach Park et al. (1999).

Die Abschätzungen nach Lee (1983) und Park et al. (1999) konnten durch genauere, numerische Berechnungen der Koagulation mit Hilfe des Programmes COSIMA bestätigt werden (Tabelle 4-5). Die Rechnungen wurden am Forschungszentrum Karlsruhe von Herrn Priv.-Doz. Dr. K.-H. Naumann durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 aufgeführt.

Tabelle 4-5: Ergebnisse der numerischen Berechnungen zur Koagulation mit COSIMA. Die Rechnung wurde von Herrn Priv.-Doz. Dr. K.-H. Naumann am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.

$r_0 = 0.12 \mu\text{m}$ $N_0 \text{ [1/cm}^3\text{]}$	Masse [ $\text{g/m}^3$ ]	Wahrscheinlichkeit für Partikel mit einem Radius von $15 \mu\text{m}$	$15 \mu\text{m}$ werden größenordnungsmäßig erreicht	Bemerkungen
$4 \cdot 10^6$			nie	
$4 \cdot 10^7$			nie	
$4 \cdot 10^8$	7	$2 \cdot 10^{-6}$ , das entspricht 2 Teilchen aus einer Million	nach 160 min	Gesamtaerosolmasse erscheint schon unrealistisch
$4 \cdot 10^9$	70		für 2-3 min	Teilchen können sich aufgrund starker Sedimentation nicht länger als wenige Minuten in der Luft halten.

Auch mit diesem Modell bilden sich die Riesenteilchen bei den für die Atmosphäre angenommenen Konzentrationen nicht. Erst bei einer Konzentration von  $4 \cdot 10^8$  Teilchen / $\text{cm}^3$  Luft entstehen die Riesenagglomerate nach dem numerischen Modell, allerdings in sehr geringen Konzentrationen (Tabelle 4-5). Wird die Konzentration der Primärteilchen um eine weitere Größenordnung erhöht, so entstehen Riesenagglomerate mit Radien von  $15 \mu\text{m}$ . Allerdings ist

nach dem Modell die Lebensdauer der Agglomerate durch die Sedimentationsgeschwindigkeit auf wenige Minuten beschränkt, so daß sie nur schwerlich in der Atmosphäre auftreten können. Außerdem mußte zur Entstehung solcher Agglomerate eine Partikelkonzentration von  $70\text{g/cm}^3$  angenommen werden, die in Soweto nicht auftritt. Die mittlere Konzentration des Gesamtaerosols in Soweto beträgt maximal nur  $300\text{ }\mu\text{g/m}^3$  (Abbildung 1-3).

Die Koagulation in der Atmosphäre von  $110\text{ nm}$ -Primärpartikel zu Riesenagglomeraten scheint nach keinem der hier aufgeführten Koagulationsmodelle realistisch.

### 4.2.3 Bildung der Riesenteilchen auf dem Filter

Bei diesem Bildungsmechanismus wird betrachtet, ob es grundsätzlich möglich ist, daß sich die Agglomerate auf dem Filter bilden. Dazu müssen die Poren so verschlossen werden, daß sich dreidimensionale Agglomerate entwickeln, die fast zu 100% aus kohlenstoffhaltigem Material bestehen.

Werden die Poren durch das Aerosol verschlossen, so ist das Gesamtaerosol daran beteiligt. Da das Verbrennungsaerosol Hauptbestandteil des luftgetragenen Aerosols in Soweto ist, ist es auch überwiegend in den Riesenagglomeraten vertreten. Die anderen Teilchen wie Mineralstaubpartikel werden teilweise ebenfalls inkorporiert. Kommt es im Winter zu einer drastischen Konzentrationserhöhung der kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel, so können sich diese Teilchen auf Grund der hohen Konzentrationen verstärkt an den Porenrändern abscheiden. Es bildet sich ein Rand aus Partikeln um die Poren aus. Durch den anwachsenden Partikelrand wird nach und nach der Porendurchmesser herabgesetzt. Die Abscheidebedingungen verschieben sich zunehmend zu kleineren Teilchendurchmessern. Durch diese Verschiebung können auch sehr viel kleinere Teilchen auf dem groben Filter abgeschieden werden. So läßt sich auch mit diesem Modell erklären, daß bei den Typen C und D Halos aus kleinen Partikeln/Tröpfchen entstehen. Dieser Prozeß kann auch durch ein größeres Staubteilchen initiiert werden. Da in den Frühlings- und Sommerproben solch eine Initiierung durch Mineralstaubpartikel nicht eintritt, scheint dieser Prozeß keine Bedeutung zu haben.

Welche Zeit wird benötigt, den Filter mit Partikeln einer bestimmten Größe zu verschließen? Liegt diese Zeit innerhalb der Zeitspanne, in der die Aerosolkonzentrationen der Atmosphäre drastisch ansteigen? Nach Spurny et al. (1969) läßt sich die „Verschlußzeit“ der Poren wie folgt abschätzen (Gleichung 4-3):

$$R(t) = \sqrt{R_{\text{Pore}}^2 - 1.33 * R_{\text{Partikel}}^3 * N_{\text{Partikel}} * t * \left( \frac{v_{\text{Luft}}}{L * N_{\text{Poren}}} \right)}$$

Gleichung 4-3: Porengröße als Funktion der Zeit  $R(t)$ .  $R_{\text{Pore}}$  = mittlerer Radius der Poren [cm],  $R_{\text{Partikel}}$  = mittlerer Radius der Partikel [cm],  $N_{\text{Partikel}}$  = Konzentration der Teilchen [ $1/\text{cm}^3$ ],  $t$  = Zeit [s],  $v_{\text{Luft}}$  = Geschwindigkeit der Luft [cm/s],  $L$  = Filterdicke [cm],  $N_{\text{Poren}}$  = Konzentration der Poren.

Die Zeit, die benötigt wird, um eine Pore ( $r = 3.5 \mu\text{m}$ ) mit Partikeln ( $r_{\text{Mittel}} = 0.11 \mu\text{m}$ ) bei verschiedenen Aerosolkonzentrationen zu blockieren, kann man in Abbildung 4-7 ablesen. Als Beispielkonzentrationen wurden diejenigen verwendet, die auch zur Berechnung der Koagulation verwendet wurden. Bei Konzentrationen von  $75\,000 \text{ Teilchen/cm}^3$  nimmt der Radius der Pore um gut einen Mikrometer ab. Erhöht man die Konzentration der Teilchen um den Faktor zwei, so verschließen sich die Poren nach knapp drei Stunden. Bei noch höheren Konzentrationen werden die Poren schlagartig verstopft.

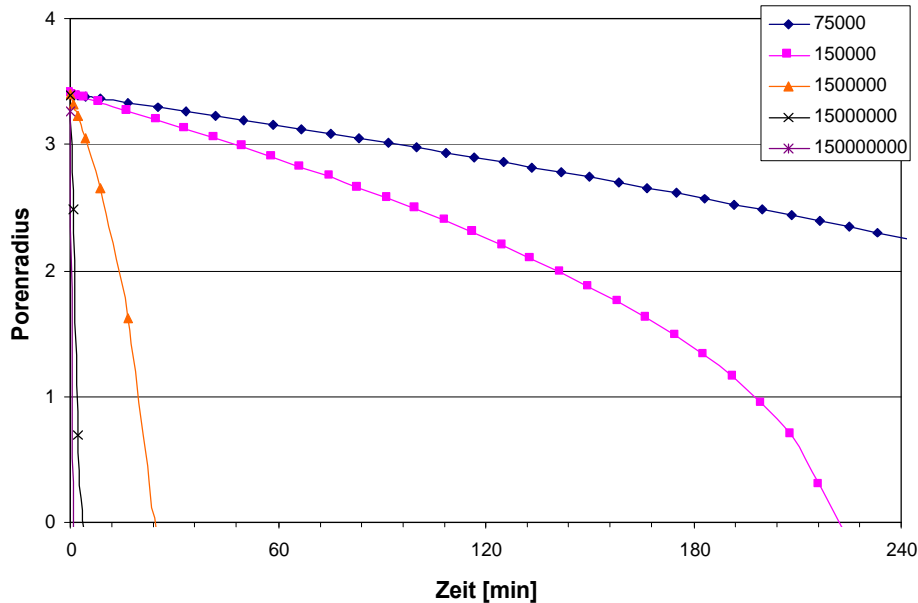


Abbildung 4-7: Porenradius und seine Änderung als Funktion der Zeit bei verschiedenen Partikelkonzentrationen. Die Konzentrationen sind in Teilchen pro  $\text{cm}^3$  angegeben. Mittlerer Partikelradius =  $0.1 \mu\text{m}$ .

Aus Abbildung 4-7 geht hervor, daß die Zeit, die benötigt wird, um die Poren zu versperren, bei einigen Stunden liegt. Die erhöhten Konzentrationen während eines Wintertages können also durchaus zum Verschluß der Poren führen. Diese Betrachtung scheint außerdem die Größenordnung der berechneten maximalen Primärpartikelkonzentrationen zu bestätigen. Da die feinen Filter der Winterproben ebenfalls belegt sind, können die groben Filter nicht schlagartig zugesetzt worden sein.

Wie entstehen nun die verschiedenen Agglomeratgrößen und Morpholgien? In Chiawelo werden nur feste Primärteilchen gesammelt. Daher ist die Variationsbreite der Morphologie der Riesenteilchen klein. Die festen Teilchen lagern sich locker und porös um und in der Pore ab. Da der Aufbau porös ist, kann über einen langen Zeitraum Material gesammelt werden, bis die Pore entgültig verstopft ist. In dieser Zeit türmen sich die Teilchen auch oberhalb der Poren auf. Es entstehen sehr große Agglomerate, deren Durchmesser mehrere Porendurchmesser betragen. In Diepkloof hingegen sind die Primärteilchen teilweise flüssig. Dabei ist unbedeutend, ob viele der Aerosolteilchen teilweise flüssig sind, oder ob einige wenige Aerosoltröpfchen auf dem Filter landen. Eine Unterscheidung ist im nachhinein ohnehin nicht möglich. Allerdings kann es sich nicht um Aerosoltröpfchen handeln, die beim Auftreffen vollkommen flüssig sind, sonst würde sich



ein Film, wie im Verbrennungsexperiment gezeigt, ausbilden. Man kann sich vorstellen, daß durch Variationen im Flüssigkeitsgehalt und Schwankungen in der Strömung verschiedene Morphologien der Agglomerate entstehen. Da die Primärteilchen teilweise flüssig sind, werden die aufgebauten Agglomeratstrukturen dichter als auf den Chiawelo-Proben, und es kann weniger Material angesammelt werden. Die Teilchen werden nicht viel größer als die Porendurchmesser.

#### 4.2.4 Schlußbemerkung zu den Riesenagglomeraten

Nach Abwägung aller in diesem Abschnitt aufgeführten Argumente, scheint es sehr wahrscheinlich, daß die Riesenteilchen sich erst auf dem Filter gebildet haben. Ihre unterschiedlichen Morphologien und Größen konnten plausibel erklärt werden. Die anderen Bildungswege konnten direkt oder indirekt ausgeschlossen werden. Zur zusammenfassenden Verdeutlichung sind abschließend die Argumente und Gegenargumente in Tabelle 4-6 aufgeführt.

Tabelle 4-6: Argumente für und gegen die Bildung der Riesenagglomerate in der Atmosphäre bzw. im Verbrennungsraum.

Pro	Contra
Freie Filterporen sprechen für die Agglomeratbildung außerhalb des Sammelsystems.	Fast alle Filterporen sind verdeckt. Die Verteilung der Poren entspricht der Verteilung der Riesenteilchen.
Bildung von kugelähnlichen Agglomeraten.	
Plättchenbildung spricht für einen Partikelbildungsmechanismus in der Atmosphäre oder im Verbrennungsraum.	
	Die hohe Sinkgeschwindigkeit der Agglomerate führt zu einer geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Atmosphäre.
	Die niedrige Koagulationsgeschwindigkeit macht es unmöglich, in einem Zeitraum, der in der Größenordnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt, die Riesenagglomerate zu bilden.
	Filterporen können bei ansteigenden Konzentrationen innerhalb kurzer Zeit verschlossen werden.

### 4.3 Weitere Artefakte der Sammelmethode?

Es stellt sich nun die Frage, ob andere kohlenstoffdominierte Agglomerate ebenfalls erst auf dem Filter gebildet wurden. Dazu sollen einerseits die kleinen Agglomerate der 110 nm-Primärpartikel und andererseits die größeren und kleinen Agglomerate der 40 nm-Primärteilchen betrachtet werden.

Die kleineren 110 nm-Agglomerate (Ruß 2) mit Radien bis maximal  $0.3\ \mu\text{m}$  können nach den Koagulationsmodellen unter Berücksichtigung ihrer Aufenthaltszeit innerhalb von 8 – 10 Tagen entstehen (Abbildung 4-6). Allerdings befinden sich auch größere 110 nm-Agglomerate auf den Filtern, die noch nicht zu den Riesenteilchen gehören. Diese Agglomerate können sich nach den Koagulationsmodellen nicht in der Atmosphäre bilden und sind vermutlich erst auf den Filtern entstanden. Da eine Unterscheidung, welche der kleineren 110 nm-Agglomerate auf dem Filter, und welche schon in der Atmosphäre gebildet wurden, mit einer großen Unsicherheit verbunden ist, wurde angenommen, daß sich alle 110 nm-Agglomerate erst auf dem Filter gebildet haben. Auf die Gesamtkonzentration der Aerosolpartikel hat diese Annahme nur einen geringen Einfluß.

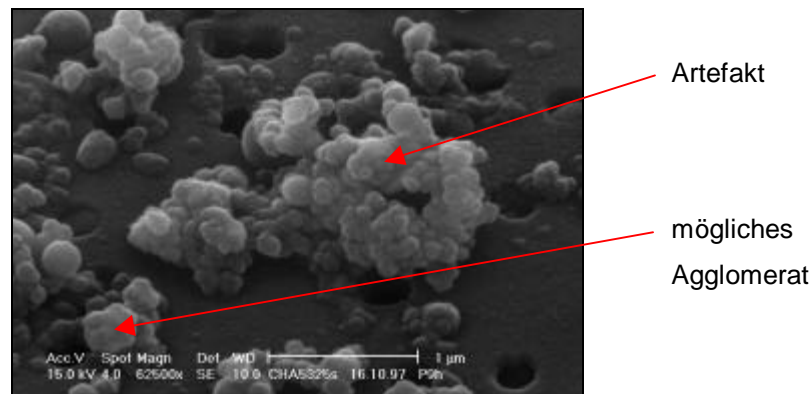


Abbildung 4-8: Beispiel für verschiedene 110 nm-Agglomerate.

Die größeren und kleineren Rußteilchen der 40 nm Primärpartikel sind allerdings keine Artefakte der Sammelmethode. Dieser Teilchentyp ist schon öfters in der Literatur gefunden worden (z.B. Even et al., 1998). Ihre Bildung erfolgt schon im Verbrennungsraum bei hohen Konzentrationen der Primärteilchen (z.B. Seinfeld und Pandis, 1998, S. 702).

#### 4.3.1 Korrigierte Größenverteilungen der Winterproben

Wenn die Riesenagglomerate und große Teile der kleineren 110 nm-Agglomerate nicht in der Atmosphäre gebildet werden, so muß man die in Abschnitt 3.1 und in Anhang 5.5.10 aufgestellten Größenverteilungen der Winterproben korrigieren. Die oben besprochenen Agglomerate werden aus den Verteilungen entfernt und die Konzentration der kugelförmigen und kohlenstoffhaltigen Partikel wird erhöht. Frühlings- und Sommerproben haben eher kleinere Gesamtpartikelkonzentrationen und zeigen daher zu vernachlässigende Sammelartefakte. Die korrigierten Größenverteilungen finden sich in Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10.

Durch diese Korrektur erhöht sich im Winter in Chiawelo die Gesamtkonzentration der Teilchen um ein bis zwei Größenordnungen, während sie sich in Diepkloof um etwa eine Größenordnung erhöht. Der Unterschied zwischen Winterproben und Frühlings- bzw. Sommerproben wird vergrößert. Anders ausgedrückt: Die Unterschiede in der Trübung der Atmosphäre zwischen den verschiedenen Jahreszeiten findet man jetzt auch in den Größenverteilungen dokumentiert. Die Konzentrationsunterschiede der Winterproben verstärken sich ebenfalls. Diesen Sachverhalt kann man auch als weiteren Hinweis für die Bildung der Riesenagglomerate auf dem Filter anführen.

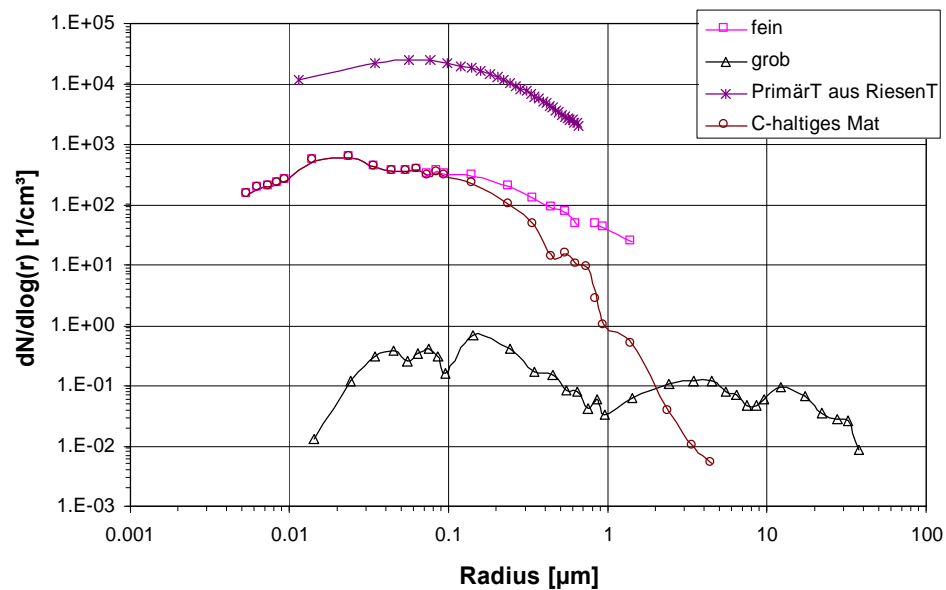


Abbildung 4-9: Korrigierte Größenverteilung der winterlichen Chiawelo-Probe (cha5169). Aus den Riesenteilchen und den kleineren 110 nm-Agglomeraten wurde die Konzentration der Primärteilchen (PrimärT aus RiesenT) errechnet.

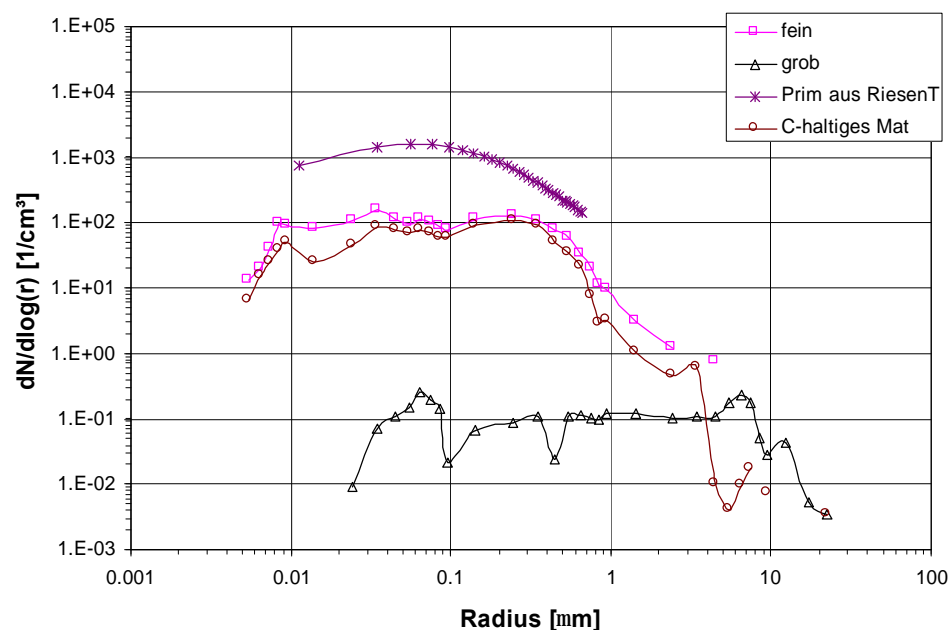


Abbildung 4-10: Korrigierte Größenverteilung der winterlichen Diepkloof-Probe (dip5169). Aus den Riesenteilchen und den kleineren 110 nm-Agglomeraten wurde die Konzentration der Primärteilchen (PrimärT aus RiesenT) errechnet.

Wenn die Riesenteilchen in der Atmosphäre nicht existent sind, so sind die Verbrennungsprodukte auch nicht lokal auf Soweto begrenzt, sondern können durch ihre längere Verweildauer in der Atmosphäre auch stärker verfrachtet werden. Die in einem Stadtteil erzeugten Verbrennungsaerosole werden also leicht in Stadtteile transportiert, die weniger Kohle verbrennen. Außerdem werden solche Teilchen ebenso leicht in die weitere Umgebung von Soweto gelangen. Man kann bei einer Windgeschwindigkeit von 5 m/s und einer Aufenthaltsdauer von 8 Tagen einen mittleren Transportweg der kohlenstoffdominierten Partikel von gut 3500 km annehmen.

## 4.4 Fehlerdiskussion der Größenverteilung

In diesem Abschnitt soll die Richtigkeit der Größenverteilungen betrachtet werden. Sowohl die Bestimmung der Radien als auch die Bestimmung der Form und der Gesamtkonzentration der Größenverteilungen ist fehlerbehaftet.

Die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Radienbestimmung wurde schon in Abschnitt 2.3.3 ausgeführt und wird daher nicht wiederholt. Ergänzend soll nur die Frage geklärt werden, bis zu welcher Größe sind die bestimmten Partikelradien verlässlich? Zur Analyse der Teilchen wurde im günstigsten Fall ein Strahldurchmesser von 2 – 3 nm verwendet. Das heißt, Teilchen von etwa 5 nm Durchmesser können noch abgebildet werden, ohne daß sie im SE-Bild eine Aufweitung erfahren. Kleinere Teilchen wurden in den Größenverteilungen daher nicht aufgetragen.

Zur Richtigkeit der Gesamtkonzentration sind folgende Überlegungen anzustellen. Aus einer großen Anzahl von Partikeln wurden einige tausend Teilchen pro Probe charakterisiert. Die Größenverteilungen wurden erstellt, indem die Ergebnisse der analysierten Partikel auf den Gesamtfilter hochgerechnet wurden. Verwendet man dagegen optische Partikelzählmethoden (z.B. Jaenicke, 1972), so werden einige Millionen Teilchen alle 10 Sekunden gezählt und ihrer Größe nach klassifiziert. Für den gewählten Größenbereich werden also die Teilchen in situ gezählt, die sich momentan in der Atmosphäre befinden. In dem in dieser Arbeit angewandten Verfahren ist es nicht möglich, alle Teilchen nach ihrem Radius zu klassifizieren. Dadurch wird die statistische Sicherheit der verwendeten Methode kleiner. Außerdem können z.B. Schwankungen in der Belegungsdichte zu Verschiebungen in der Gesamtkonzentration führen. Das Ausmaß der Unsicherheit sollte abgeschätzt werden, mit der die Gesamtkonzentration der analysierten Aerosolteilchen angegeben werden kann. Zu dieser Abschätzung wurde die Gesamtpartikelmasse der Filter (Tabelle 5-4) verwendet. Die Gesamtmasse ist nicht unbedingt der beste Parameter, um die Richtigkeit der Konzentrationen abzuschätzen. Allerdings gibt es in diesem Falle keine anderen Meßdaten, die herangezogen werden könnten. In Tabelle 4-7 sind die aus dem Partikelvolumen errechneten Massen der verschiedenen Partikelgruppen aufgeführt (Zeilen 1 – 9). Zur Berechnung der Massen wurden die in der letzten Spalte aufgeführten Dichten mit den Volumina der Partikel multipliziert. In Zeile 11 werden die errechneten Summen der Partikelmassen aufgelistet. Die experimentell bestimmte Gesamtmasse der Partikel findet man in Zeile 12. Bei einem Verhältnis der berechneten ( $m_2$ ) und der experimentell bestimmten ( $m_1$ ) Partikelmassen von 1 könnte mit Hilfe der Größenverteilungen 100%tig die Massen der Filter erklärt werden. Sind die Werte wie in

Tabelle 4-7 kleiner 1, so kann ein bestimmter Teil der Masse nicht erklärt werden. Das kleinste Verhältnis liegt bei 0.3. Das entspricht in etwa einer dreifachen Abweichung vom tatsächlichen Wert. Bedenkt man, daß für die groben Filter nur 1/1000-stel und für die feinen Filter nur 1/100000-stel des Gesamtfilters ausgezählt worden ist und daß die Filterbelegung schwanken kann, ist dieses Ergebnis sehr gut. Die Abweichungen von den tatsächlichen Partikelmassen ließen sich durch die Analyse einer sehr viel höheren Partikelanzahl kompensieren. Das erscheint allerdings aus Gründen der Arbeitsökonomie nicht vertretbar.

Tabelle 4-7: Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten Partikelmassen unter Annahme der Partikeldichten.

Nr.	Massen [g]	chaWinter	chaFrühling	chaSommer	dipWinter	dipFrühling	dipSommer	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
1	Biologische Fragmente	3.03E-11	9.88E-10	5.44E-09	3.36E-10	1.27E-11		1
2	Kohlepartikel	1.93E-09	2.05E-08		1.11E-09	1.35E-08	5.26E-09	1.5
3	Flugaschepartikel	4.05E-10	3.14E-09	1.63E-10	4.43E-09	3.02E-07	4.50E-09	3.5
4	Mineralstaubpartikel	6.02E-07	1.91E-07	3.61E-07	3.19E-07	2.33E-07	2.38E-07	3
5	Salzpartikel	2.63E-10	3.85E-10	3.92E-09	6.13E-11	2.08E-08	1.55E-09	2
6	Kugelförmige und C-haltige Partikel	4.38E-09	1.98E-10	9.59E-10	2.02E-09	1.09E-07	4.74E-10	1
7	Rußpartikel 1	6.06E-09	3.64E-08	1.17E-09	7.84E-08	9.91E-08	9.77E-10	1
8	Rußpartikel 2	6.86E-10	4.01E-11	1.36E-08	1.61E-08	3.10E-10	3.70E-10	1
9	Riesenagglomerate	5.11E-06			2.35E-07			1
10	Filterfläche <sub>analy</sub> /Filterfläche <sub>total</sub>	0.00398	0.00043	0.00166	0.00198	0.00071	0.00068	
11	Masse aus der Größenverteilung berechnet [g] = $m_2$	0.00144	0.00058	0.00023	0.00033	0.00109	0.00037	
12	Aerosolpartikelmasse des Filters [g] = $m_1$	0.00332	0.00172	0.00066	0.00126	0.00114	0.00053	
13	$m_2/m_1$	0.4	0.3	0.4	0.3	1.0	0.7	

Die Richtigkeit der Form der Größenverteilung läßt sich nur schwer abschätzen. Da die erstellten Größenverteilungen für vergleichbare Jahreszeiten sehr ähnlich verlaufen, kann man zumindest mit einer guten Reproduzierbarkeit rechnen. Lokale Minima oder Maxima sind jedoch bei Konzentrationen kleiner als 10 Teilchen/cm<sup>3</sup> mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Für jeden Partikeltyp wurden typische Dichten (Lide, 1993) ausgewählt und eine mittlere Dichte abgeschätzt. Eine Variation der Partikeldichten im Rahmen der möglichen Bandbreite führte zu keiner nennenswerten Änderung der Gesamtmasse. Dieser Parameter ist also eher unkritisch und trägt wenig zum Gesamtfehler bei.

## 5 Anhang:

### 5.1 Abkürzungen im Text

A	Filterfläche [ $\mu\text{m}^2$ ]
Abw.	Abweichung
BSE	Rückstreuelektronen ( <u>b</u> ack <u>s</u> cattered <u>e</u> lectrons)
$\beta$	Korrekturfaktor des Koagulationskoeffizienten
Cha	Chiawelo (Stadtteil von Soweto)
D	Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
Dip	Diepkloof (Stadtteil von Soweto)
E	<u>E</u> xzentrizität
EDX	energie-dispersive Röntgenanalyse ( <u>e</u> nergy- <u>d</u> ispersive <u>x</u> -ray analysis)
engl.	englisch
ESMA	<u>E</u> lektronenstrahl <u>m</u> ikro <u>a</u> nalyse
EVB	<u>E</u> lement <u>v</u> erteilungsbild
EZ	<u>E</u> lementar <u>z</u> elle
Gew. %	Gewichtsprozent
HREM	<u>h</u> ochauflösendes <u>R</u> aster <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskop
$\text{Index}_0$	Anfangsbedingungen
Jab	Jabavu (Stadtteil von Soweto)
k	Boltzmann Konstante [ $\text{J/K}$ ]
K	Koagulationskoeffizient [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]
k.A.	keine Angaben
Kn	Knudsen-Zahl. Sie gehört zu den dimensionslosen Kennzahlen der Strömungsmechanik und gibt das Verhältnis zwischen mittlerer freier Weglänge zum Partikelradius an.
LUT	<u>l</u> ook- <u>u</u> p <u>t</u> able, gibt die Farbdarstellung auf dem Bildschirm mit Hilfe einer Funktion vor.
Ma	<u>M</u> ach-Zahl. Sie gibt das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit zur Schallgeschwindigkeit an.
$\mu$	Viskosität der Luft [ $\text{Pa s}$ ]
n	Anzahl der Partikel
N	Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit ( $\text{cm}^3$ )
NAA	<u>N</u> eutronen <u>a</u> ktivierung <u>s</u> analyse
Orl	Orlando (Stadtteil von Soweto)

---

pers.	persönlich
Q	Volumenstrom [cm <sup>3</sup> /h]
r	Partikelradius [µm]
rel.	relativ
REM	<u>R</u> astere <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskop
s	Standardabweichung der Stichprobe
σ	Standardabweichung der Grundgesamtheit
SE	Sekundärelektronen ( <u>s</u> econdary <u>e</u> lectrons)
s.u.	siehe unten
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskop
Tld	Tladi (Stadtteil von Soweto)
Vers.	Version
WDX	wellenlängen-dispersive Röntgenanalyse ( <u>w</u> avelength- <u>d</u> ispersive <u>x</u> -ray analysis)

## 5.2 Literaturverzeichnis

Andreae M.O., Charlson R.J., Bruynseels F., Storms H., van Grieken R. und Maenhaut W. (1986) Internal Mixture of Sea Salt, Silicates and Excess Sulfate in Marine Aerosols. *Science*, **232**, S. 1620-1623.

Andreae M.O., Atlas E., Cachier H., Cofer W.R., Harris G.W., Helas G., Koppmann R., Lacaux J.P. und Ward D.E. (1996) Trace Gas and Aerosol Emissions from Savanna Fires. In: *Biomass Burning and Global Change* (Ed.: Levine J.S.), MIT Press, Cambridge.

Anegarn H.J., Terblanche A.P.S., Sithole J.S., Rorich R.P. und Turner C.R. (1996) Residential Air Pollution. In: *Air Pollution and its Impact on the South African Highveld*. (Ed.: Held G., Gore B.J., Surridge A.D., Tosen G.R., Turner C.R. und Walmsley R.D.) Environmental Scientific Association, Cleveland.

Annegarn H.J., Grant M.R., Kneen M.S. und Scorgie Y. (1998) Direct Source Apportionment of Particulate Pollution within a Township. Draft Final Report, Department of Minerals and Energy, Report Nr.: AER98.117 DME, South Africa.

Armstrong, J.T. (1991) Quantitative Elemental Analysis of Individual Microparticles with Electron Beam Instruments. In: *Electron Probe Quantitation* (Ed.: K.F.J. Heinrich und Dale E. Newbury), Plenum Press, London, S. 261-315.

Armstrong, J.T. (1995) CITZAF: A Package of Correction Programs for the Quantitative Electron Microbeam X-ray Analysis of Thick Polished Materials, Thin Films, and Particles. *Microbeam Analysis*, **4**, S. 177-200.

Bockhorn H. (1994) *Springer Series in Chemical Physics: Soot Formation in Combustion*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Brandl O. (1994) Korrektur des Defokussierungseffektes an Elementverteilungsbildern der Elektronenstrahlmikrosonde. Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt.

Cachier H., Bremond M.-P. und Buat-Ménard P. (1989) Determination of Atmospheric Soot Carbon with a Simple Thermal Method. *Tellus*, **41B**, S. 379-390.

Cereda E., Braga Marazzan G.M., Pedretti M., Grime G.W. und Baldacci A. (1995) Occurrence Mode of Major and Trace Elements in Individual Fly-Ash Particles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B104**, S. 625-629.

Chang S.G., Toossi R. und Novakov T. (1981) The Importance of Soot Particles and Nitrous Acid in Oxidizing SO<sub>2</sub> in Atmospheric Aqueous Droplets. *Atmospheric Environment*, **15**, S. 1287-1292.

Chang S.G., Brodzinsky R., Gundel L.A. und Novakov T. (1982) Chemical and Catalytical Properties of Elemental Carbon. In: *Particulate Carbon Atmospheric Lifecycle*. Ed. Wolff G.T. und Klimisch R.L., Plenum Press, New York, S. 159-179.

Chughtai A.R., Brooks M.E. und Smith D.M. (1993) Effect of Metal Oxides and Black Carbon (Soot) on SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Reaction Systems. *Aerosol Science and Technology*, **19**, S. 121-132.

Claes M., Gysels K., van Grieken R. und Harrison R.M. (1998) Inorganic Composition of Atmospheric Aerosols. In: *Atmospheric Particles, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems* (Ed.: Harrison R.M. und van Grieken R.), **5**, John Wiley & Sons, Chichester.

Colbeck I., Appleby L., Hardman E.J. und Harrison R.M. (1990) The Optical Properties and Morphology of Cloud-Processed Carbonaceous Smoke. *Journal of Aerosol Science*, **21**, S. 527-538.



- Dahneke B. (1983) Simple Kinetic Theory of Brownian Diffusion in Vapors and Aerosols. In: Theory of Dispersed Multiphase Flow. (Ed.: Hidy G.M. und Brock J.R.), Pergamon, New York, S. 201-376.
- De Bock L., van Malderen H., van Grieken R.E. (1994) Individual Aerosol Particle Composition Variations in Air Crossing the North Sea. *Environmental Science and Technology*, **28**, S.1513-1520.
- Drake R.L. (1972) A General Mathematical Survey of the Coagulation Equation. In: Topics in Current Aerosol Research (Ed.: Hidy G.M. und Brock J.R.), Pergamon Press, New York, S. 201-377.
- Ericson T.A., Ludlow D.K. und Benson S.A. (1991) Interaction of Sodium, Sulfur, and Silica during Coal Combustion. *Energy Fuels*, **5**, S. 539-547.
- Even A., Smekens A., Khlystov A., Berghmans P., Van Grieken R. und Ten Brink H.M. (1998) Morphology of Internally Mixed Aerosol of Ammonium Sulfate and Soot. *Journal of Aerosol Science*, **29**, Suppl., S. S753-S754.
- Exner H.E. und Hougardy H.P. (1986) Einführung in die quantitative Gefügeanalyse. DGM Informationsgesellschaft, Oberursel.
- Fabian P. (1992) Atmosphäre und Umwelt. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Feugier A. und Gateau P. (1989) Formation of Particulate Pollutants in Hydrocarbon Combustion. *Pollution Atmosphérique*, **122**, S. 184-189.
- Formenti P., Annegarn H.J. und Piketh S.J. (1998) Time Resolved Aerosol Monitoring in the Urban Centre of Soweto. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **136-138**, S. 948-954.
- Fuchs N.A. (1964) Mechanics of Aerosols. Pergamon, New York.
- Garstang M., Tyson P.D., Swap R., Edwards M., Kallberg P. und Lindesay J.A. (1996) Horizontal and Vertical Transport of Air over Southern Africa. *Journal of Geophysical Research*, **101**, S. 23721-23736.
- Gaudichet A., Echalar F., Chatenet B., Quisefit J.P. und Malingre G. (1995) Trace Elements in Tropical African Savanna Biomass Burning Aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **22**, S.19-39.
- Goddhew P.J. und Humphreys F.J. (1988) Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung. McGraw-Hill, London.
- Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Fiori C., Joy D. C., Romig A. D., Lyman C. E., Lifshin E. (1994) Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press, New York.
- Gonzales R.C. und Woods R.E. (1993) Digital Image Processing. Addison-Wesley, New York.
- Gormley P.G. und Kennedy M. (1949) Proceedings of the Royal Irish Academy, **52A**, S. 163-169. Zitiert in: Spurny K., Lodge J.P., Frank E.R., Sheesley D.C. (1969) Aerosol Filtration by Means of Nuclepore Filters. *Environmental Science and Technology*, **3**, Nr. 5, S. 453-468.
- Gorzawski G., Rausch A., Ebert M., Weinbruch S., Hoffmann P. und Helas G. (1999) Transmissionselektronenmikroskopie an Aerosolproben der LACE 98 Meßkampagne". Geochemiker Tagung 1999, Göttingen.
- Gunst S. (1997) Untersuchung von Aerosolpartikeln aus einer Mangan-Vorlegierungen produzierenden Industrie mit der Elektronenstrahlmikroanalyse. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.

Gunst S., Weinbruch S., Wentzel M., Ortner H.M., Skogstad A., Hetland S. und Thomassen Y. (1999), Chemical Composition of Individual Aerosol Particles in Workplace Air during Production of Manganese Alloys, eingereicht in Journal of Environmental Monitoring.

Haynes B.S., Neville M., Quann R.J. und Sarofim A.F. (1982) Factors Governing the Surface Enrichment of Fly Ash in Volatile Trace Species. Journal of Colloid and Interface Science, **87**, S. 266-278.

Heidam N.Z. (1981) Aerosol Fractionation by Sequential Filtration with Nuclepore Filters. Atmospheric Environment, **15**, S. 891-904.

Heinrich K.F.J. und Newbury D.E. (1991) Electron Probe Quantitation. Plenum Press, New York.

Heintzenberg J. (1994) Properties of the Log-Normal Particle Size Distribution. Aerosol Science and Technology, **21**, S. 46-48.

Höflich B. (1997) Charakterisierung von Aerosolpartikeln an Arbeitsplätzen eines nickelproduzierenden Betriebs mit der Elektronenstrahlmikrosonde. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt.

Höflich B., Weinbruch S., Wentzel, M., Ortner H.M., Skogstad A., Hetland S., Thomassen Y., Nieboer E. und Tchachtchine (1999) Chemical Composition and Size of Individual Aerosol Particles from Working Places in a Nickel Producing Factory, wird demnächst eingereicht in Journal of Environmental Monitoring.

Horn K. (1979) Lufthygiene: Medizinische Aspekte des Umweltschutzes. VEB, Berlin.

Jaenicke R. (1972) The Optical Particle Counter: Cross-Sensitivity and Coincidence. Aerosol Science, **30**, S. 95-111.

Jaenicke R. (1988) Aerosol Physics and Chemistry. In: Landolt-Börnstein (1988) Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Gr. V: Geophysics and Space Research, **4**, Meteorology, Subvolume b, Physical and Chemical Properties of the Air (Ed.: G. Fischer), Springer-Verlag, Berlin.

Jambers W., de Bock L. und van Grieken R. (1995) Recent Advances in the Analysis of Individual Environmental Particles. Analyst, **120**, S. 681-692.

Jasmund K. und Lagaly G. (1993) Tonminerale und Tone. Steinkopf Verlag, Darmstadt.

Katrinak K.A., Rez P. und Buseck P.R. (1992) Structural Variations in Individual Carbonaceous Particles from an Urban Aerosol. Environmental Science and Technology, **26**, S. 1967-1976.

Katrinak K.A., Rez P., Perkes P.R. und Buseck P.R. (1993) Fractal Geometry of Carbonaceous Aggregates from an Urban Aerosol. Environmental Science and Technology, **27**, S. 539-547.

Kerminen V.-M., Teinilä K., Hillamo R. und Pakkanen T. (1998) Substitution of Chlorid in Sea-Salt Particles by Inorganic and Organic Anions. Journal of Aerosol Science, **29**, S. 929-942.

Keyser T.R., Natusch D.F.S., Evans C.A. und Linton R.W. (1978) Characterizing the Surfaces of Environmental Particles. Environmental Science and Technology, **12**, S. 768-773.

Kluckner M., Brandl O., Weinbruch S., Stadermann F.J., and Ortner H.M. (1997) A Method to Correct Defocused Element Distribution Maps in Electron Probe Microanalysis. Mikrochimica Acta, **125**, S. 229-234.

Lahaye J. (1992) Particulate Carbon from the Gas Phase. Carbon, **30**, S. 309-314.

- Landolt-Börnstein (1988) Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Gr. V: Geophysics and Space Research, **4**, Meteorology, Subvolume b, Physical and Chemical Properties of the Air (Ed.: G. Fischer), Springer Verlag, Berlin.
- Lee K.W. (1983) Change of Particle Size Distribution during Brownian Coagulation. *Journal of Colloid & Interface Science*, **92**, S. 315-325.
- Lide D.R. (1993) CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ann Arbor, London.
- Liousse C., Penner J.E., Chuang C., Walton J.J., Edelman H. und Cachier H. (1996) A Global Three-Dimensional Model Study of Carbonaceous Aerosols. *Journal of Geophysical Research*, **101**, S. 19.411-19.432.
- Liousse C., Dulac F. und Cachier H. (1997) Remote Sensing of Carbonaceous Aerosol Production by African Savanna Biomass Burning. *Journal Geophysical Research*, **102**, S. 5895-5911.
- Liu X., Li Y, Adams F. und Maenhaut W. (1998) Identification of Particle Classes in African Savanna Fire Samples Based on EPMA Data. *Journal of Aerosol Science*, **29**, Suppl. 1, S. 227-228.
- Livingstone I. und Warren A. (1996) Aeolian Geomorphology. Longman Singapore Publishers Ltd., Singapore.
- Mamane Y. (1984) Characterization of Individual Particles Collected during the Deep Creek Lake Experiment. Paper 84-58.6, 77<sup>th</sup> Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, San Francisco, 24-29 Juni.
- Mamane Y. Miller J.L. und Dzubay T.G. (1986) Characterization of Individual Fly Ash Particles Emitted from Coal- and Oil-Fired Power Plants. *Atmospheric Environment*, **20**, S. 2125-2135.
- Marple V.A., Liu B.Y.H. und Whitby K.T. (1974) Fluid Mechanics of the Laminar Flow Aerosol Impactor. *Journal of Aerosol Science*, **5**, S. 1-16.
- Martins J.V., Artaxo P., Hobbs P.V., Liousse C., Cachier H., Kaufmann Y. und Plana-Fattori A. (1998) Particle Size Distributions, Elemental Compositions, Carbon Measurements, and Optical Properties of Smoke from Biomass Burning in the Pacific Northwest of the United States. In: *Biomass Burning and Global Change* (Ed.: Levine J.S.), **2**, MIT Press, Cambridge Massachusetts.
- Marufu L. (1998) Photochemistry of the African Troposphere – the Influence of Biomass Burning. Doktorarbeit, Universität Utrecht.
- May K.R. und Clifford R. (1967) The Impaction of Aerosol Particles on Cylinder, Spheres, Ribbons and Discs. *Annals of the Occupational Hygiene*, **10**, S. 83-95.
- McCrone, W.C. (1980) The Particle Atlas. An Encyclopedia of Techniques for Small Particle Identification, **6**. Ann Arbor Science, London.
- Mori I., Nishikawa M. und Iwasaka Y. (1998) Possible Particle-Particle Reaction between Soil and Ammonium Sulfate Particles. *Journal of Aerosol Science*, **29**, Suppl., S. S417-S418.
- Murray J.D. und van Ryper W. (1994) Encyclopedia of Graphics File Formats. O'Reilly & Associates, USA.
- Natanson G.L. (1957) Doklady Akademii Nauk, USSR, **112**, S. 100-103. Zitiert in: Spurny K., Lodge J.P., Frank E.R., Sheesley D.C. (1969) Aerosol Filtration by Means of Nuclepore Filters. *Environmental Science and Technology*, **3**, Nr. 5, S. 453-468.
- Newbury D.E., Marinenko R.B., Myklebust R.L. und Bright D.S. (1991) Quantitative Compositional Mapping with the Electron Probe Microanalyzer. In: *Electron Probe Quantitation* (Ed.: K.F.J. Heinrich und Dale E. Newbury). Plenum Press, London, S. 335-369.

Noll K.E., Pontius A., Frey R. und Gould M. (1985) Comparison of Atmospheric Coarse Particles at Urban and Non-Urban Sites. *Atmospheric Environment*, **19**, S. 1931-1943.

Optimas User Guide Vers. 6.0 (1996). Optimas Corporation.

Otto E., Fissan H. Park S.H. und Lee K.W., (1999) The Log-Normal Size Distribution Theory of Brownian Aerosol Coagulation for the Entire Particle Size Range: Part II-Analytical Solution Using Dahneke's Coagulation Kernel. *Journal of Aerosol Science.*, **30**, S. 17-34.

Park S.H., Lee K.W., Otto E. und Fissan H. (1999) The Log-Normal Size Distribution Theory of Brownian Aerosol Coagulation for the Entire Particle Size Range: Part I-Analytical Solution Using the Harmonic Mean Coagulation Kernel. *Journal of Aerosol Science.*, **30**, S. 3-16.

Parker R.D., Buzzard G.H., Dzubay T.G. und Bell J.P. (1977) A Two Stage Respirable Aerosol Sampler Using Nuclepore Filters in Series. *Atmospheric Environment*, **11**, S. 617-621.

Peterson T.W., Gelbhard F. und Seinfeld J.H. (1977) Dynamics of Source-Reinforced, Coagulating, and Condensing Aerosol. *Journal of Colloid and Interface Science*, **63**, S. 426-445.

Pich J. (1964) Collection of Czechoslovak Chemical Communications., **29**, S. 2223-2227. Zitiert in: Spurny K., Lodge J.P., Frank E.R. und Sheesley D.C. (1969) Aerosol Filtration by Means of Nuclepore Filters. *Environmental Science and Technology*, **3**, Nr. 5, S. 453-468.

Post J.E. und Buseck P.R. (1984) Characterization of Individual Particles in the Phoenix Urban Aerosol Using Electron-Beam Instruments. *Environmental Science and Technology*, **18**, S. 35-42.

Preining O. (1998) The Physical Nature of Very, Very Small Particles and Its Impact on Their Behaviour. *Journal of Aerosol Science*, **29**, S. 481-495.

Querol X., Alastuey A., Puigercus J.A., Mantilla E., Ruiz C.R., Lopez-Soler A., Plana F. und Juan R. (1998) Seasonal Evolution of Suspended Particles around a Large Coal-Fired Power Station: Chemical Characterization. *Atmospheric Environment*, **32**, S. 719 – 731.

Radig B. (1993) *Handbuch der Informatik: Verarbeiten und Verstehen von Bildern*. Oldenbourg, München.

Ramsden A.R. und Shibaoka M. (1982) Characterization and Analysis of Individual Fly-Ash Particles from Coal-Fired Power Stations by a Combination of Optical Microscopy, Electron Microscopy and Quantitative Electron Microprobe Analysis. *Atmospheric Environment*, **16**, Nr. 9, S. 2191 - 2206.

Reed S.J.B. (1993) *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge.

Reimer L. (1985) *Springer Series in Optical Science: Scanning Electron Microscopy*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg

Ried T. (1998) Chemische und physikalische Charakterisierung von Partikeln und Bestimmung geruchsrelevanter Komponenten im Dieselaabgas. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt.

Roedel W. (1992) *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer, Heidelberg.

Rohr U. (1996) Korrosionsphänomene und Wirkungsmechanismen in der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie. Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt.

Rohs M. und Kluckner M. (1997) Defocused Image Processing 2.0 (für Windows) Interdisziplinäre Studienarbeit an den Fachbereichen Informatik und Materialwissenschaft der Technischen Hochschule Darmstadt.

Rösler H.J. (1990) *Lehrbuch der Mineralogie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

- Russ J.C. (1995) The Image Processing Handbook. CRC Press, Boca Raton.
- Sachs L. (1992) Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden. Springer Verlag, Berlin.
- Schreiber H., Cercasov V., Eckstein D. und Henning-Müller I. (1998) 25 Jahre Luftstaubuntersuchungen, 40 Jahre Radioaktivitätsmessungen. Verlag und Computerdruck Jenderek, St. Johann-Upfingen.
- Schütz, L. (1987) Atmosphärischer Mineralstaub. In: *Atmosphärische Spurenstoffe* (Ed.: Jaenicke, R.), VCH, Weinheim, S. 341 - 357.
- Seeker W.R., Samuelsen G.S., Heap M.P. und Trollinger J.D. (1981) The Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles. 14<sup>th</sup> Symposium on Combustion, Coal Combustion, S. 1213-1226.
- Seinfeld J.H. und Pandis S.N. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Shattuck T.W., Germani S.G. und Buseck P.H. (1985) Cluster Analysis of Chemical Compositions of Individual Atmospheric Particle Data. In: Environmental Applications of Chemometrics, ACS Series (Ed.: Breen J.J. und Robinson P.). American Chemical Society, Washington, District of Columbia.
- Sithole J.S., Lethlage D., Mphati D., Kneen M.A., Atapper A., Malahlela J., Dhladhla S., Annegarn H.J. (1996) Soweto Air Monitoring – Project SAM: 4 years of data. NACA Annual Conference, 20 – 22 Nov. 1996, Badplaas, South Africa, S. 11.
- Small A. (1981) Quantitative Particle Analysis in Electron-Beam Instruments. Scanning Electron Microscopy, **1**, 447-461.
- Smoluchowski M. (1916) Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, **17**, S. 557-585.
- Smoot L.D. (1993) Fundamentals of Coal Combustion for Clean and Efficient Use. Elsevier, Amsterdam.
- Spurk J.H. (1993) Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Spurny K. (1977) Nuclepore Siebfilter-Membranen: Zehn Jahre Anwendung für Staub- und Aerosolmessungen. Staub: Reinhaltung der Luft, Nr. 9, S. 328-334.
- Spurny K. und Lodge J.P. (1968) Die Aerosolfiltration mit Hilfe von Kernporenfiltern. Staub: Reinhaltung der Luft, Nr. 5, S. 179-186
- Spurny K., Lodge J.P., Frank E.R. und Sheesley D.C. (1969) Aerosol Filtration by Means of Nuclepore Filters. Environmental Science and Technology, **3**, Nr. 5, S. 453-468.
- Steinbrecher R. (1993) Bildverarbeitung in der Praxis. Oldenburg Verlag GmbH, München.
- Tambour Y. und Seinfeld J.H. (1980) Solution of the Discrete Coagulation Equation. Journal of Colloid and Interface Science, **74**, S. 260-272.
- Tanner L.R. (1998) Speciation Techniques for Fine Atmospheric Aerosols. In: Atmospheric Particles, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems (Ed.: Harrison R.M. und van Grieken R.), **5**. John Wiley & Sons, Chichester.
- Terblanch A.P.S. und Sithole J.S. (1996) The Impacts on Human Health. In: Air Pollution and its Impact on the South African Highveld. (Ed.: Held G. Gore B.J., Surridge A.D., Tosen G.R., Turner C.R. und Walmsley R.D.) Environmental Scientific Association, Cleveland.

Van Borm W.A., Adams F.C. und Maenhaut W. (1989) Characterization of Individual Particles in the Antwerp Aerosol. *Atmospheric Environment*, **23**, S. 1139-1151.

Van Malderen H., van Grieken R., Khodzher T., Obolkin V. und Potemkin V. (1996a) Composition of Individual Aerosol Particles above Lake Baikal, Siberia. *Atmospheric Environment* **30**, S. 1453 - 1465.

Van Malderen H., van Grieken R., Bufetov N.V. und Koutzenogii K.P. (1996b) Chemical Characterization of Individual Aerosol Particles in Central Siberia. *Environmental Science & Technology*, **30**, S. 312-321.

Veranth, J. M., Pershing D. W., Sarofim A. F. und Shield J. E. (1998) Sources of Unburned Carbon in the Fly Ash Produced from Low-NO<sub>x</sub> Pulverized Coal Combustion. 27th Symposium (International) on Combustion, Boulder, Colorado. The Combustion Institute, S. 1737-1744.

Viljoen R.P. (1992) Energy, Air Pollution and the Urban Poor. Proceedings EPPIC Conference, CSIR, September 1992.

Voss K. und Süße H. (1991) *Praktische Bildverarbeitung*. Hanser-Verlag, München, Wien.

Walter H. (1973) Coagulation and Size Distribution of Condensation Aerosols. *Aerosol Science*, **4**, S. 1-15.

Weinbruch S., Palme H., Müller W.F. und El Goresy A. (1990) FeO-rich Rims and Veins in Allende Forsterite: Evidence of High Temperature Condensation at Oxidizing Conditions, *Meteoritics*, **25**, 115-125.

Weisweiler W.K. und Schwarz B.U. (1990) Nature of Ammonium Containing Particles in an Urban Site of Germany. *Atmospheric Environment*, **24B**, S. 107-114.

Wells R.B., Lloyd S.M. und Turner C.R. (1996) National Air Pollution Source Inventory. In: *Air Pollution and its Impact on the South African Highveld*. (Ed.: Held G. Gore B.J., Surridge A.D., Tosen G.R., Turner C.R. und Walmsley R.D.) Environmental Scientific Association, Cleveland.

Wendisch M. und Keil A. (1999) Discrepancies between Measured and Modeled Solar and UV Radiation within Polluted Boundary Layer Clouds. *Journal of Geophysical Science*, akzeptiert.

Wentzel M. (1994) Automatisierte Bestimmung der Größenverteilung und Elementzusammensetzung von Partikeln mit der Elektronenstrahlmikrosonde. Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt.

Williams D.B. und Carter C.B. (1996) *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*, **I-IV**. Plenum Press, New York.

Willeke K. und Baron P.A. (1993) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Xhoffer C. und van Grieken R (1992) Environmental Aerosol Characterization by Single Particle Analysis Techniques. In: *Environmental Particles* (Ed.: Buffle J. und van Leeuwen H.P.), Lewis Publishers, London.

## 5.3 Wichtige Geräteparameter

### 5.3.1 Vergleich der Kristallspektrometer mit Halbleiterdetektoren

Tabelle 5-1: Vergleich der verwendeten Halbleiterdetektoren und Kristallspektrometer sowie allgemeine Bemerkungen.

	<b>WDX Camebax</b>	<b>EDX (PGT) Camebax</b>	<b>EDX (EDAX) XL30 FEG</b>
<b>detektierbare Elemente</b>	$Z \geq 4$	$Z \geq 9$ (Be-Fenster)	$Z \geq 6$ (ultradünnes Be-Fenster)
<b>spektrale Auflösung</b>	$\approx 20$ eV (abhängig von der Energie und vom gewählten Kristall; Bereich: 10 – 50 eV)	$\approx 150$ eV bei 5,9 keV (abhängig von der Energie; Bereich: 130 – 200 eV)	$\approx 137$ eV bei 5,9 keV (abhängig von der Energie)
<b>max. Zählrate</b>	$< 100.000$ cps (Zählereignisse für eine Linie)	$< 5000$ cps (Zählereignisse für das gesamte Spektrum)	
<b>Artefakte</b>	Escapepeaks, Peaks höhere Ordnung	Escapepeaks, Summenpeaks, Si-Peak (Detektor) Absorptionskanten	
<b>Signal zu Untergrundverhältnis</b>	hoch	Niedrig	
<b>Nachweisgrenze (für <math>Z \geq 11</math>)</b>	$\sim 0,001 - 0,01$ wt-%	$\sim 0,01 - 0,5$ wt-%	
<b>Analysemodus</b>	Sequentielles Messen (max. 4 Elemente gleichzeitig)	Simultanes Messen (komplettes Spektrum)	
<b>Max. Anzahl von Elementverteilungsbildern pro Analysenzyklus</b>	4 einzelne Elementverteilungsbilder	4 einzelne Elementverteilungsbilder	4 Elementverteilungsbilder in einem Bild kombiniert

### 5.3.2 Feldemissionsrasterelektronenmikroskop

Tabelle 5-2: Liste der Strahldurchmesser und der gemessenen Strahlströme des Feldemissionsrasterelektronenmikroskops (Philips XL30 FEG). Der Strahlstrom wird vom Hersteller normalerweise nicht angegeben.

<b>Strahlgröße, nominal</b>	<b>Strahldurchmesser [nm]</b>	<b>Strahlstrom [pA], gemessen</b>
1	1-2	12
2	$\approx 2$	24
3	$< 5$	60
4	10	k.A.
5	20	k.A.
6	50	k.A.
7	100	$\approx 100$

## 5.4 Automatisierte Partikelanalyse

### 5.4.1 Macros in Optimas

#### 5.4.1.1 Für Optimas adaptierte „Look-up Table“ Falschfarben darstellung

```
/* ===== HOT.MAC =====
Geschrieben von Michael Wentzel (1996).
Dieses Makro erstellt ein „Look-Up-Table“ in Gelb- und Brauntönen.
===== */
EscapeControl(2); /* automatically restored on exit */
BeginOrEndUpdateBlock( TRUE);
/* Create a ramps of length (256 / 4) = 64 */
steeper = (0..64) * 256.0 / 64.0;
steep = (0..128) * 256.0 / 128.0;
RedLUT[0..64] = steeper;
RedLUT[64..255] = 255;
GreenLUT[0..128] = steep;
GreenLUT[128..255] = 255;
BlueLUT[0..128] = 0;
BlueLUT[128..255] = steep;
delete (Upramp, Downramp);
BeginOrEndUpdateBlock( FALSE);
```

#### 5.4.1.2 Erzeugung des „Label“- Befehls

```
/* ===== LABELMCW.MAC =====
Geschrieben von Lori Sargent und Tom Donnelly (1989). Modifiziert und
erweitert von Michael Wentzel (1997).
Dieses Makro wurde so modifiziert, daß es Objekte in Bildern numeriert.
Jedes Objekt erhält dabei einen Farbwert, der von Objekt zu Objekt um 1
ansteigt. Jeder Farbwert entspricht der Nummer eines Objekts. Dieses
Makro wurde verwendet, um in Optimas den "Label"-Befehl von Visilog zu
erzeugen.
===== */
/* Set flags for extraction */
SetExport(ArArea, 1, TRUE);
SetExport(ArBoundingBox, 1, TRUE);
SetExport(ArPoints, 1, TRUE);
if(bSelROI=Prompt("Would you like to select Region of Interest?")==TRUE)
SelectROI();
Delete(bSelROI);
if(bThresh=Prompt("Would you like to adjust the Threshold?")==TRUE)
Threshold();
Delete(bThresh);
/* Automatically create areas */
hAreas=CreateArea(, TRUE);
nColor=Prompt("Enter the number of the first object:", "INTEGER");
for (ii=0; ii<VectorLength(hAreas); ii++)
{
Select(hAreas[ii]);
Extract();
/* Convert Bounding rectangle to integer values to use for "for" loops
*/
IntArBoundingBox=ConvertCalibToPixels(ArBoundingBox);
/* Get oriented */
left= min(IntArBoundingBox[0:2:4:6]);
right= max(IntArBoundingBox[0:2:4:6]);
top= min(IntArBoundingBox[1:3:5:7]);
```



```

bottom=max(IntArBoundingBox[1:3:5:7]);
col = left;
width = right-left+1;
xsel = select2d (,0..width, 0);
ysel = select2d (,0..width, 1);
xypix= (integer) (0..(width * 2));
xypix[xsel] = left..(right+1);
for (row= top; row <= bottom; row++)
{
  xypix[ysel] = row;
  /* Convert back to calibration units for PointsInAreas test */
  CalibPt=ConvertPixelsToCalib(xypix);
  sel = PointsInArea(CalibPt,ArPoints);
  for (j = 0; j < width; j++)
  {
    if (sel[j] >= 0)
      PutPixel(col+j,row, nColor);
  }
} /* end for row */
nColor = nColor + 1;
} /* end for col */
} /* end for each area */
/* Signal done */
Beep(40, 2);
MacroMessage("Macro completed!");
Pause();
/* Clean up, delete macro created variables */
Delete (hAreas, ii, IntArBoundingBox);
Delete (left, right, top , bottom, row, col );
Delete(TestPt, CalibPt, nColor, xypix, xsel, ysel, sel);

```

### 5.4.1.3 Einlesen der img-Bilddateien der Mikrosonde

/\* ===== openImg.MAC =====  
 Geschrieben von Michael Wentzel und X. Weiss (1997). Dieses Programm  
 öffnet img-files der Cameca Mikrosonde (Camebax SX50), ohne die Absolut-  
 werte der Bilder zu verändern.

```

===== */
** Loaded libraries:
optdlg.ogl
BigBits.ogl
// First, prevent recursive creation of this dialog
if (IsObject ("HBD_hWndDlg"))
{
  SendMessage( HBD_hWndDlg );
  pause();
}
ChangeCursor (1);      // Make cursor into hourglass
// ----- VARIABLES used in the dialog box -----
CHAR
HBD_NextImageText = "Image: 1",
HBD_Path = GetDirectory("f:/z-mcw/Std"),
HBD_FileName[],
HBD_Directory = MacroPathAndName[0, ], // Save current directory
HBD_SaveFileName = LocalPathVariable : "config/*.nsf" ;
CHAR HBD_NAME[] ;
INTEGER
HBD_iRows[],
HBD_NumberOfPasses[],
HBD_RemainingNumberOfRows[],
HBD_NumberOfRowsRead[],
HBD_nToFill[],
HBD_One[],
HBD_Two[],
HBD_ColumnOne[],
HBD_ColumnTwo[],
HBD_ImageCount = 0,

```

```

HBD_NumberOfImages = 1,
HBD_iScrollSel = 0,
HBD_iScrollRange = 0 : (HBD_NumberOfImages - 1) : 0,
HBD_BytesPerPixel = 1,
HBD_BitsPerPixel = 8,
HBD_Rows = 512,
HBD_Columns = 512,
HBD_hWndDlg; // The window handle of the new dialog box
BOOLEAN
HBD_bLinear = TRUE,
HBD_bLogarithmic = FALSE,
HBD_bIntel = FALSE,
HBD_bMotorola = TRUE;
LONG
HBD_lData [],
HBD_NumberOfBytesToRead[],
HBD_lBytesToRead[],
HBD_lNumRows[],
HBD_Remainder[],
HBD_BytesToRead[],
HBD_MaxValue[],
HBD_iUpperRange[],
HBD_iLowerRange[],
HBD_Header = 0L,
HBD_Offset[];
FLOAT
HBD_fPutValues[];
BYTE
HBD_yData[];
// ----- Startup code -----
// Load the DLL that handles custom dialog boxes
HBD_hLib = LoadMacroLibrary( "optdlg.oiml");
define HBD_TwoBytes () {} //Dummy Declaration
define HBD_MultipleImageCheck () {} //Dummy Declaration
define HBD_EightBitsCheck () {} //Dummy Declaration
// ----- MACROS used in the dialog box -----
CHAR cNewFileName;
define Visi_READ()
{
    BYTE McW_HEAD,
    McW_Header[],
    McW_PPLINE[4],
    McW_NUMLINES[4],
    McW_Arith[4],
    McW_BPPIXEL[4],
    McW_XORIG[4],
    McW_YORIG[4],
    McW_VISHEAD[4],
    McW_CUSTHEAD[4],
    McW_FULLHEAD[4];
    LONG McW_TEST, McW_SIZE[];
    HBD_bIntel = FALSE,
    HBD_bMotorola = TRUE;
    fh = OpenFile (cNewFileName, 0x0000);
    PositionFile (fh, 0L, 0);
    ReadFile (fh, 76L, McW_Header);
    CloseFile (fh);
    McW_PPLINE = McW_Header[4..8];
    McW_NUMLINES = McW_Header[8..12];
    McW_Arith = McW_Header[32..36];
    McW_BPPIXEL = McW_Header[36..40];
    McW_XORIG = McW_Header[44..48];
    McW_YORIG = McW_Header[48..52];
    McW_VISHEAD = McW_Header[60..64];
    McW_CUSTHEAD = McW_Header[64..68];
    McW_FULLHEAD= McW_Header[72..76];
    McW_TEST = ((LONG)McW_PPLINE[0] * 16777216L);
    McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_PPLINE[1] * 65536L);
    McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_PPLINE[2] * 256L);
    McW_TEST = McW_TEST + (LONG)McW_PPLINE[3];

```

```

HBD_Columns = McW_TEST;
McW_TEST = ((LONG)McW_NUMLINES[0] * 16777216L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_NUMLINES[1] * 65536L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_NUMLINES[2] * 256L) ;
McW_TEST = McW_TEST + (LONG)McW_NUMLINES[3] ;
HBD_Rows = McW_TEST ;
McW_TEST = ((LONG)McW_Arith[0] * 16777216L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_Arith[1] * 65536L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_Arith[2] * 256L) ;
McW_TEST = McW_TEST + (LONG)McW_Arith[3] ;
HBD_BytesPerPixel = McW_TEST ;
McW_TEST = ((LONG)McW_BPPIXEL[0] * 16777216L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_BPPIXEL[1] * 65536L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_BPPIXEL[2] * 256L) ;
McW_TEST = McW_TEST + (LONG)McW_BPPIXEL[3] ;
HBD_BitsPerPixel = McW_TEST ;
McW_TEST = ((LONG)McW_VISHEAD[0] * 16777216L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_VISHEAD[1] * 65536L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_VISHEAD[2] * 256L) ;
McW_TEST = McW_TEST + (LONG)McW_VISHEAD[3] ;
McW_TEST = ((LONG)McW_CUSTHEAD[0] * 16777216L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_CUSTHEAD[1] * 65536L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_CUSTHEAD[2] * 256L) ;
McW_TEST = McW_TEST + (LONG)McW_CUSTHEAD[3] ;
McW_TEST = ((LONG)McW_FULLHEAD[0] * 16777216L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_FULLHEAD[1] * 65536L) ;
McW_TEST = McW_TEST + ((LONG)McW_FULLHEAD[2] * 256L) ;
McW_TEST = McW_TEST + (LONG)McW_FULLHEAD[3] ;
HBD_Header = McW_TEST ;
}
// The init macro can do any special processing such as creating viewboxes
define HBD_InitMacro ( ){}
define HBDl_TerminateMacro ( )
{
    LoadMacroLibrary( HBD_hLib ); // Unload the dialog box library
    ObjectWildCardList ("HBD_.*", 2); // Wildcard delete of "HBD_.*"
}
define HBD_GetFileName ( )
{
    If ( ( HBD_FileName = GetFileName (PathVariable : "f:/z-mcw/*.img",-
2,FALSE,TRUE ) )== FALSE )
        HBD_FileName = "";
    cNewFileName = HBD_FileName ;
    visi_read();
}
REAL HBD_rFloatImageMinMax[2];
define HBD_GetMinMax()
{
    REAL rResult[2];
    REAL rOldRange = ActiveLuminanceRange;
    if (ColorMode[1]==1)
        ActiveLuminanceRange = 0.0 : (pow(2.0,8.0*ColorMode[3])-1.0);
    else
        ActiveLuminanceRange = -1.0e99 : 1.0e99; // +- infinity
    INTEGER iExistingExport = SetExport(ArROIHistogramStats, 1, TRUE);
    MultipleExtractAll(TRUE);
    ActiveLuminanceRange = rOldRange;
    rResult = ArROIHistogramStats[7..9];
    SetExport(ArROIHistogramStats, iExistingExport, FALSE);
    return rResult;
}
define HBD_SetActiveLuminanceRangeToFullScale()
{
    if (ColorMode[1]==1)
        ActiveLuminanceRange = 0.0 : (pow(2.0,8.0*ColorMode[3])-1.0); // integral type
    else
    {
        if (HBD_rFloatImageMinMax[0] < HBD_rFloatImageMinMax[1])
            ActiveLuminanceRange = HBD_rFloatImageMinMax;// min less than max
        else if (HBD_rFloatImageMinMax[0] > 0.0)

```

```

ActiveLuminanceRange = (0.99 * HBD_rFloatImageMinMax[0]) :// min=max,
min>0
(1.01 * HBD_rFloatImageMinMax[1]);
else if (HBD_rFloatImageMinMax[0] < 0.0)
ActiveLuminanceRange = (1.01 * HBD_rFloatImageMinMax[0]) :// min=max,
min<0
(0.99 * HBD_rFloatImageMinMax[1]);
else
ActiveLuminanceRange = -0.01 : 0.01; // min=max, min=0
}
}
define HBD_SetActiveLuminanceRange()
{
if (FileOpenLuminanceCast==0)
{
if (FileActiveRangeMethod[0]==1 || FileActiveRangeMethod[0]==2)
HBD_SetActiveLuminanceRangeToFullScale();
else if (FileActiveRangeMethod[0]==3)
{
HBD_SetActiveLuminanceRangeToFullScale();
Histogram();
if (ColorMode[1]==2)
{
REAL rNewRange = GetAutoThreshold(ArROIHistogram,1,,
REAL)FileActiveRangeMethod[2..4]/100.0,
(ActiveLuminanceRange[0]+0.5) : (ActiveLuminanceRange[1]-0.5));
if (FileActiveRangeMethod[2] > 0)
ActiveLuminanceRange[0] = rNewRange[0];// minimum not specified
if (FileActiveRangeMethod[3] > 0)
ActiveLuminanceRange[1] = rNewRange[1];// maximum not specified
}
else
{
ActiveLuminanceRange = GetAutoThreshold(ArROIHistogram,1,,
(REAL)FileActiveRangeMethod[2..4]/100.0,
ActiveLuminanceRange);
}
}
else MacroMessage("Unknown active luminance method");
if (FileActiveRangeMethod[1] && ColorMode[1]==1)
{
// round out integral type to nearest bit depth
if (ActiveLuminanceRange[1] <= 255.0)
ActiveLuminanceRange = 0.0 : 255.0;
else if (ActiveLuminanceRange[1] <= 1023.0)
ActiveLuminanceRange = 0.0 : 1023.0;
else if (ActiveLuminanceRange[1] <= 4095.0)
ActiveLuminanceRange = 0.0 : 4095.0;
else if (ActiveLuminanceRange[1] <= 65535.0)
ActiveLuminanceRange = 0.0 : 65535.0;
else if (ActiveLuminanceRange[1] <= (pow(2.0,24.0)-1.0))
ActiveLuminanceRange = 0.0 : (pow(2.0,24.0)-1.0);
else
ActiveLuminanceRange = 0.0 : (pow(2.0,32.0)-1.0);
}
}
}
define HBD_SetViewedLuminanceRangeToFullScale()
{
if (ColorMode[1]==1)
ViewedLuminanceRange = 0.0 : (pow(2.0,8.0*ColorMode[3])-1.0); //
integral type
else
{
if (HBD_rFloatImageMinMax[0] < HBD_rFloatImageMinMax[1])
ViewedLuminanceRange = HBD_rFloatImageMinMax; // min less than max
// when a constant floating point image is read in and the user has
requested
// that the ActiveLuminanceRange be reset, what should it be reset to?
// LRR- For now use +- 1% of the constant value

```

```

else if (HBD_rFloatImageMinMax[0] > 0.0)
ViewedLuminanceRange = (0.99 * HBD_rFloatImageMinMax[0]) : // min=max,
min>0
(1.01 * HBD_rFloatImageMinMax[1]);
else if (HBD_rFloatImageMinMax[0] < 0.0)
ViewedLuminanceRange = (1.01 * HBD_rFloatImageMinMax[0]) : // min=max,
min<0
(0.99 * HBD_rFloatImageMinMax[1]);
else
ViewedLuminanceRange = -0.01 : 0.01; // min=max, min=0
}
}
define HBD_SetViewedLuminanceRange()
{
if (!KeepExistingViewedRange)
{
// attempt to set it based on basic method given in
NewViewedRangeMethod[0]
BOOLEAN boldShowUpdates = ShowUpdates;
ShowUpdates = FALSE;
if (NewViewedRangeMethod[0] == 0)
ViewedLuminanceRange = ActiveLuminanceRange;
else if (NewViewedRangeMethod[0] == 1 || NewViewedRangeMethod[0] == 2)
HBD_SetViewedLuminanceRangeToFullScale();
else if (NewViewedRangeMethod[0] == 3)
{
REAL rOldRange = ActiveLuminanceRange;
HBD_SetActiveLuminanceRangeToFullScale();
Histogram();
if (ColorMode[1]==2)
{
// floating point
REAL rNewRange = GetAutoThreshold(ArROIHistogram,1,,
(REAL)NewViewedRangeMethod[2..4]/100.0,
(ActiveLuminanceRange[0]+0.5) : (ActiveLuminanceRange[1]-0.5));
ViewedLuminanceRange = ActiveLuminanceRange;
if (NewViewedRangeMethod[2] > 0)
ViewedLuminanceRange[0] = rNewRange[0]; // minimum not specified
if (NewViewedRangeMethod[3] > 0)
ViewedLuminanceRange[1] = rNewRange[1]; // maximum not specified
}
else
{
ViewedLuminanceRange = GetAutoThreshold(ArROIHistogram,1,,
(REAL)NewViewedRangeMethod[2..4]/100.0,
ActiveLuminanceRange);
}
ActiveLuminanceRange = rOldRange;
}
}
else MacroMessage("Unknown viewed luminance method");
if (NewViewedRangeMethod[1] && ColorMode[1]==1)
{
// round out integral type to nearest bit depth
if (ViewedLuminanceRange[1] <= 255.0)
ViewedLuminanceRange = 0.0 : 255.0;
else if (ViewedLuminanceRange[1] <= 1023.0)
ViewedLuminanceRange = 0.0 : 1023.0;
else if (ViewedLuminanceRange[1] <= 4095.0)
ViewedLuminanceRange = 0.0 : 4095.0;
else if (ViewedLuminanceRange[1] <= 65535.0)
ViewedLuminanceRange = 0.0 : 65535.0;
else if (ViewedLuminanceRange[1] <= (pow(2.0,24.0)-1.0))
ViewedLuminanceRange = 0.0 : (pow(2.0,24.0)-1.0);
else
ViewedLuminanceRange = 0.0 : (pow(2.0,32.0)-1.0);
}
ShowUpdates = boldShowUpdates;
}
}
define HBD_Go ()

```

```

{
  CHAR cSplit = FileSplitPath( HBD_FileName );
  CHAR HBD_NAME = cSplit[2,] ;
  for(i=0;i<Vectorlength(HBD_NAME);i++)
  {
    if(HBD_NAME[i] == "-") {HBD_NAME[i] = "_" ;}
  }
  NewImage ("SoftwareFixed", HBD_NAME, HBD_Columns : HBD_Rows , 0 : 1 :
  HBD_BitsPerPixel : 2 : 1 : 3, , ModelImage, );
  // assume the source data has the same color mode as the destination
  INTEGER iSourceColorMode = ActiveImage.ColorMode;
  iSourceColorMode[5] = 1;      // flat array
  if (HBD_BytesPerPixel != iSourceColorMode[3])
  {
    MacroMessage("Mismatch in destination and source bytes per pixel");
    return FALSE;
  }
  INTEGER iPixelROI = ConvertCalibToPixels(ROI);
  INTEGER iNumberOfRows = iPixelROI[3] - iPixelROI[1] + 1;
  INTEGER iNumberOfCols = iPixelROI[2] - iPixelROI[0] + 1;
  INTEGER iLeftmostColumn = iPixelROI[0];
  INTEGER iStartRow = iPixelROI[1];
  INTEGER iStopRow = iPixelROI[3];
  if (HBD_Columns != iNumberOfCols)
  {
    MacroMessage("Mismatch in destination and source number of columns");
    return FALSE;
  }
  if (HBD_Rows != iNumberOfRows)
  {
    MacroMessage("Mismatch in destination and source number of rows");
    return FALSE;
  }
  // assign strip size
  INTEGER iBytesPerRow = iSourceColorMode[3] * iNumberOfRows;
  INTEGER iRowDelta = 65532 / iBytesPerRow;    // 64k bytes per strip
  if (iRowDelta < 1)
  iRowDelta = 1;
  else if (iRowDelta > iNumberOfRows)
  iRowDelta = iNumberOfRows; // approximately, per the tiff spec
  fh = OpenFile ( HBD_FileName , 0x0000 );
  if (!fh)
  {
    MacroMessage("File ",HBD_FileName," could not be opened.");
    return FALSE;
  }
  // prevent user from escaping and preventing the file from being closed
  INTEGER iOldLevel = EscapeControl( 1 );
  ChangeCursor(1);      // put up busy cursor
  // offset calculation assumes: header + image1 + image2 + ...
  HBD_Offset = (LONG)HBD_Rows * (LONG)HBD_Columns *
  (LONG)HBD_ImageCount + HBD_Header;
  // skip to starting place of data
  PositionFile ( fh , HBD_Offset , 0 );
  StatusBar = "Starting to read in the image...";
  INTEGER nRow=0;
  if (HBD_BytesPerPixel == 1)
  {
    BYTE yImage[iRowDelta,iNumberOfCols];
    for(nRow=iStartRow; nRow+iRowDelta <= iStopRow; nRow += iRowDelta)
    {
      StatusBar = "Percent read: " : ToText((REAL)(nRow-iStartRow) * 100.0 /
      iNumberOfRows,"%1f");
      ReadFile( fh , iRowDelta * iNumberOfCols, yImage );
      if (VectorLength(yImage)!=iRowDelta*iNumberOfCols)
      {
        CloseFile ( fh );
        ChangeCursor();
        EscapeControl( iOldLevel );
        MacroMessage("Error reading image.");
      }
    }
  }
}

```

```

        return FALSE;
    }
    PutPixelRect( iLeftmostColumn:nRow , yImage, iSourceColorMode );
}
// last incomplete strip
if (iRowDelta != iNumberOfRows)
iRowDelta = iNumberOfRows % iRowDelta;
if (iRowDelta > 0)
{
    ReadFile( fh , iRowDelta * iNumberOfCols, yImage );
    if (VectorLength(yImage)!=iRowDelta*iNumberOfCols)
    {
        CloseFile ( fh );
        ChangeCursor();
        EscapeControl( iOldLevel );
        MacroMessage("Error reading image.");
        return FALSE;
    }
    PutPixelRect( iLeftmostColumn:nRow , yImage, iSourceColorMode );
}
}
else if (HBD_BytesPerPixel == 2)
{
    SHORT sImage[iRowDelta,iNumberOfCols];
    for(nRow=iStartRow; nRow+iRowDelta <= iStopRow; nRow += iRowDelta)
    {
        StatusBar = "Percent read: " : ToText((REAL)(nRow-iStartRow) * 100.0 /
        iNumberOfRows,"%1f");
        ReadFile( fh , iRowDelta * iNumberOfCols, sImage );
        if (VectorLength(sImage)!=iRowDelta*iNumberOfCols)
        {
            CloseFile ( fh );
            ChangeCursor();
            EscapeControl( iOldLevel );
            MacroMessage("Error reading image.");
            return FALSE;
        }
        if (!HBD_bIntel)
        sImage = (sImage >> 8 & 0x00FF)|(sImage << 8 & 0xFF00);
        PutPixelRect( iLeftmostColumn:nRow , sImage, iSourceColorMode );
    }
    if (iRowDelta != iNumberOfRows)
    iRowDelta = iNumberOfRows % iRowDelta;
    if (iRowDelta > 0)
    {
        ReadFile( fh , iRowDelta * iNumberOfCols, sImage );
        if (VectorLength(sImage)!=iRowDelta*iNumberOfCols)
        {
            CloseFile ( fh );
            ChangeCursor();
            EscapeControl( iOldLevel );
            MacroMessage("Error reading image.");
            return FALSE;
        }
        if (!HBD_bIntel)
        sImage = (sImage >> 8 & 0x00FF)|(sImage << 8 & 0xFF00);
        PutPixelRect( iLeftmostColumn:nRow , sImage, iSourceColorMode );
    }
    StatusBar = "Setting the Active and Viewed Luminance Range";
    HBD_SetViewedLuminanceRange();
    HBD_SetActiveLuminanceRange();
}
else if (HBD_BytesPerPixel == 4)
{
    LONG lImage[iRowDelta,iNumberOfCols];
    for(nRow=iStartRow; nRow+iRowDelta <= iStopRow; nRow += iRowDelta)
    {
        StatusBar = "Percent read: " : ToText((REAL)(nRow-iStartRow) * 100.0 /
        iNumberOfRows,"%1f");
        ReadFile( fh , iRowDelta * iNumberOfCols, lImage );
    }
}

```

```

if (VectorLength(lImage)!=iRowDelta*iNumberOfCols)
{
    CloseFile ( fh );
    ChangeCursor();
    EscapeControl( iOldLevel );
    MacroMessage("Error reading image.");
    return FALSE;
}
if (!HBD_bIntel)
lImage = (lImage >> 24 & 0x000000FF) | (lImage >> 8 & 0x0000FF00) | (lImage <<
8 & 0x00FF0000) | (lImage << 24 & 0xFF000000);
PutPixelRect( iLeftmostColumn:nRow , lImage, iSourceColorMode );
}
if (iRowDelta != iNumberOfRows)
iRowDelta = iNumberOfRows % iRowDelta;
if (iRowDelta > 0)
{
    ReadFile( fh , iRowDelta * iNumberOfCols, lImage );
    If (VectorLength(lImage)!=iRowDelta*iNumberOfCols)
    {
        CloseFile ( fh );
        ChangeCursor();
        EscapeControl( iOldLevel );
        MacroMessage("Error reading image.");
        return FALSE;
    }
    if (!HBD_bIntel)
    lImage = (lImage >> 24 & 0x000000FF) | (lImage >> 8 & 0x0000FF00) |
    (lImage <<
    8 & 0x00FF0000) | (lImage << 24 & 0xFF000000);
    PutPixelRect( iLeftmostColumn:nRow , lImage, iSourceColorMode );
}
StatusBar = "Setting the Active and Viewed Luminance Range";
if (ColorMode[1]==2)
HBD_rFloatImageMinMax = HBD_GetMinMax(); // floating point image,
need
this for
sure
HBD_SetActiveLuminanceRange();
HBD_SetViewedLuminanceRange();
}
CloseFile ( fh );
ChangeCursor();
EscapeControl( iOldLevel );
StatusBar = "Completed reading in the image.";
return TRUE;
}
define HBD_Open ( )
{
    CHAR HBD_cTemp;
    HBD_bRecallOK = FALSE;
    if (HBD_cTemp = GetFileName (HBD_SaveFileName, -2, FALSE,TRUE) )
    {
        HBD_szConfigFile = HBD_cTemp;
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile , "HBD_BitsPerPixel");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_BytesPerPixel");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_Rows");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_Columns");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_Header");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_NumberOfImages");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_bRecallOK");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_bIntel");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_bMotorola");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_iUpperRange");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_iLowerRange");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_bLinear");
        LoadFromOPTFile (HBD_szConfigFile, "HBD_bLogarithmic");
        HBD_TwoBytes();
        HBD_MultipleImageCheck();
        HBD_EightBitsCheck();
    }
}

```



```

    if (!HBD_bRecallOK)
    {
        Beep ();
        MacroMessage ("Problem loading settings from " : HBD_szConfigFile);
    }
}
}
define HBD_Save ()
{
    If ( HBD_SaveFileTemp = GetFileName( HBD_SaveFileName ,TRUE,TRUE) )
    {
        HBD_SaveFileName = HBD_SaveFileTemp ;
        HBD_szTemp = DataFileName;
        DataFile ( HBD_SaveFileName ,TRUE);
        HBD_bRecallOK = TRUE;
        Export (
            HBD_bIntel,
            HBD_bMotorola,
            HBD_iUpperRange,
            HBD_iLowerRange,
            HBD_bLinear,
            HBD_bLogarithmic,
            HBD_bRecallOK,
            HBD_BitsPerPixel,
            HBD_BytesPerPixel,
            HBD_Rows,
            HBD_Columns,
            HBD_Header,
            HBD_NumberOfImages );
        DataFile (HBD_SaveFileName, FALSE);
    }
    Else
        Show("Data not saved!");
}
define HBD_Exit ()
{
    EscapeControl(2);
    PostMessage( HBD_hWndDlg , 0x0010 , 0 , 0L );
}
define HBD_Help ()
{
    ShowHelp( PathVariable : "optimas.hlp", 431);
}
define HBD_ByteFormat () {}
define HBD_TwoBytes ()
{
    If ( HBD_BytesPerPixel > 1 )
    {
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 115, TRUE );
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 116, TRUE );
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 123, TRUE );
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 124, TRUE );
    }
    Else
    {
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 115, FALSE );
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 116, FALSE );
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 123, FALSE );
        OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 124, FALSE );
    }
}
define HBD_NextImageThree ()
{
    HBD_NextImageText = ToText ( HBD_ImageCount + 1 , "Image: %d" );
}
define HBD_MultipleImageCheck ()
{
    If ( HBD_NumberOfImages == 1 )
    {
        HBD_iScrollRange[1] = HBD_NumberOfImages - 1;
    }
}

```

```

HBD_ImageCount = 0;
HBD_NextImageText = ToText ( HBD_ImageCount + 1 , "Image: %d" );
OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 122, FALSE );
}
Else
{
HBD_iScrollRange[1] = HBD_NumberOfImages - 1;
HBD_ImageCount = 0;
HBD_NextImageText = ToText ( HBD_ImageCount + 1 , "Image: %d" );
OptEnableControl ( HBD_hWndDlg, 122, TRUE );
}
}
define HBD_OnActivate ()
{
ShowHelp("", 431); // register for F1
}
// ----- LINK OBJECT creation -----
OBJECT_ID HBD_Links[,];
HBD_Links =
101 : 0 : 0 : ObjectID ( HBD_FileName ) : 0 ::
102 : 0 : ObjectID ( HBD_GetFileName ) : 0 : 0 ::
104 : 0 : 0 : ObjectID ( HBD_BitsPerPixel ) : 0 ::
107 : 0 : 0 : ObjectID ( HBD_Rows ) : 0 ::
108 : 0 : 0 : ObjectID ( HBD_Columns ) : 0 ::
109 : 0 : ObjectID ( HBD_Go ) : 0 : 0 ::
111 : 0 : 0 : ObjectID ( HBD_Header ) : 0 ::
113 : 0 : ObjectID ( HBD_TwoBytes ) : ObjectID ( HBD_BytesPerPixel ) : 0 ::
115 : 0 : ObjectID ( HBD_ByteFormat ) : ObjectID ( HBD_bMotorola ) : 0 ::
116 : 0 : ObjectID ( HBD_ByteFormat ) : ObjectID ( HBD_bIntel ) : 0 ::
117 : 0 : ObjectID ( HBD_MultipleImageCheck ) : ObjectID ( HBD_NumberOfImages ) : 0 ::
121 : 0 : 0 : ObjectID ( HBD_NextImageText ) : 0 ::
122 : ObjectID ( HBD_iScrollRange ) : ObjectID ( HBD_NextImageThree ) : ObjectID (
HBD_ImageCount ) : 0 ;
// ----- Display the dialog box!!! -----
RunMacro ( PathVariable : "library/Menufunc.mac");
CHAR
HBD_cHelp[,];
HBD_cHelp = "Help!";
HBD_hMenu = MENUCreateMenu( HBD_cHelp , ObjectID ( HBD_Help ) , FALSE );
HBD_Pop1Obj = ObjectID( HBD_Open ):ObjectID( HBD_Save ):ObjectID( HBD_Exit );
HBD_hNewlMenu = MENUCreateMenu ( "&Open Format..." : "&Save Format" : "&Exit", HBD_Pop1Obj,
TRUE );
MENUInsertSeparatorIntoPopupMenu(HBD_hNewlMenu,2);
MenuInsertPopupMenu (HBD_hMenu, 0, HBD_hNewlMenu, "&File");
OPTCreateDialog (
HBD_Directory : "highbit.rc", // Dialog template file, replace this!
HBD_Links, // Control Link
HBD_InitMacro, // Init Macro
HBD1_TerminateMacro, // Close Macro (note unique prefix!)
hWndVideo, // Parent window handle
HBD_hWndDlg, // handle to the new dialog , // Title bar object
HBD_hMenu, // hMenu
HBD_OnActivate );
HBD_TwoBytes();
HBD_MultipleImageCheck();
HBD_EightBitsCheck();
While ( IsObject ( "MENUCreateMenu" ) )
ObjectWildCardList ( "MENU.*", 2); // Wildcard delete of "HBD_.*"
ChangeCursor (0); // Make cursor into arrow

```

#### 5.4.1.4 Sichern der img-Bilddateien der Mikrosonde

```

/* ===== saveImg.MAC =====
Geschrieben von Michael Wentzel und X. Weiss (1997). Dieses Programm
sichert img-files der Cameca Mikrosonde (Camebax SX50), ohne die Absolut-
werte der Bilder zu verändern.
===== */

```

```

define Visilog_SAVE()
{
    BYTE VISI_BUFFER[FIX 4] ;
    SHORT VISI_Bytes[ , ] ;
    BYTE VISI_8Bytes[ , ] , VISI_HIGH[ , ] , VISI_LOW[ , ] ;
    LONG VISI_KOORDINATEN[ ] , VISI_COL , VISI_ROW ,
    VISI_NUM , VISI_BITPIXEL , VISI_ARITH ;
    LONG VISI_XORIG = 1L , VISI_YORIG = 1L ;
    LONG VISI_HEADER = 76L ;
    LONG VISI_CUSTOMHEADER = 0L ;
    LONG VISI_FULLHEADER = 76L ;
    INTEGER VISI_SELGERADE = (0..800) * 2 ,
    VISI_SELUNGERADE = VISI_SELGERADE +1 ;
    INTEGEVISI_TOP , VISI_BOT , VISI_2BOT , VISI_GYFELD[ ] , VISI_UYFELD[ ] ;
    VISI_KOORDINATEN = ConvertCalibToPixels(ROI);
    VISI_ROW = ABS(VISI_KOORDINATEN[3] - VISI_KOORDINATEN[1]);
    VISI_COL = ABS(VISI_KOORDINATEN[2] - VISI_KOORDINATEN[0]);
    VISI_BITPIXEL = ColorMode[2] ;
    VISI_ARITH = ColorMode[3] ;
    VISI_ROW = VISI_ROW +1 ;
    VISI_COL = VISI_COL +1 ;
    VISI_NUM = (VISI_ROW * VISI_COL) ;
    if(VISI_ARITH == 1)
    {
        GetPixelRect( ROI, VISI_8Bytes );
    }
    if(VISI_ARITH == 2)
    {
        GetPixelRect( ROI, VISI_Bytes );
        VISI_HIGH = VISI_BYTES / 256 ;
        VISI_LOW = VISI_BYTES ;
        VISI_TOP = GetOneDimension(VISI_BYTES , 0 );
        VISI_BOT = GetOneDimension(VISI_BYTES , 1 );
        VISI_GYFELD = VISI_SELGERADE[0..(VISI_BOT)] ;
        VISI_UYFELD = VISI_SELUNGERADE[0..(VISI_BOT)] ;
        VISI_2BOT = VISI_BOT * 2 ;
        // Macromessage();
        GLOBAL BYTE VISI_KOMPL[FIX VISI_TOP , FIX VISI_2BOT] ;
        VISI_KOMPL [0..VISI_TOP ,VISI_GYFELD] = VISI_HIGH[0..VISI_TOP ,0..VISI_BOT];
        VISI_KOMPL [0..VISI_TOP ,VISI_UYFELD] = VISI_LOW[0..VISI_TOP ,0..VISI_BOT];
    }
    CHAR cNewFileName =
    GetFileName( PathVariable:"wentzel/*.img", -2, , FALSE );
    fh = OpenFile (cNewFileName, 0x1002);
    PositionFile (fh, 4L, 0);
    VISI_BUFFER[0] = VISI_COL / 16777216L ;
    VISI_BUFFER[1] = VISI_COL / 65536L ;
    VISI_BUFFER[2] = VISI_COL / 256L ;
    VISI_BUFFER[3] = VISI_COL ;
    WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
    VISI_BUFFER[0] = VISI_ROW / 16777216L ;
    VISI_BUFFER[1] = VISI_ROW / 65536L ;
    VISI_BUFFER[2] = VISI_ROW / 256L ;
    VISI_BUFFER[3] = VISI_ROW ;
    WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4],);
    PositionFile (fh, 32L, 0);
    VISI_BUFFER[0] = VISI_ARITH / 16777216L ;
    VISI_BUFFER[1] = VISI_ARITH / 65536L ;
    VISI_BUFFER[2] = VISI_ARITH / 256L ;
    VISI_BUFFER[3] = VISI_ARITH ;
    WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
    VISI_BUFFER[0] = VISI_BITPIXEL / 16777216L ;
    VISI_BUFFER[1] = VISI_BITPIXEL / 65536L ;
    VISI_BUFFER[2] = VISI_BITPIXEL / 256L ;
    VISI_BUFFER[3] = VISI_BITPIXEL ;
    WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
    PositionFile (fh, 44L, 0);
    VISI_BUFFER[0] = VISI_XORIG / 16777216L ;
    VISI_BUFFER[1] = VISI_XORIG / 65536L ;
    VISI_BUFFER[2] = VISI_XORIG / 256L ;

```

```

VISI_BUFFER[3] = VISI_XORIG ;
WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
VISI_BUFFER[0] = VISI_YORIG / 16777216L ;
VISI_BUFFER[1] = VISI_YORIG / 65536L ;
VISI_BUFFER[2] = VISI_YORIG / 256L ;
VISI_BUFFER[3] = VISI_YORIG ;
WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
PositionFile (fh, 60L, 0);
VISI_BUFFER[0] = VISI_HEADER / 16777216L ;
VISI_BUFFER[1] = VISI_HEADER / 65536L ;
VISI_BUFFER[2] = VISI_HEADER / 256L ;
VISI_BUFFER[3] = VISI_HEADER ;
WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
VISI_BUFFER[0] = VISI_CUSTOMHEADER / 16777216L ;
VISI_BUFFER[1] = VISI_CUSTOMHEADER / 65536L ;
VISI_BUFFER[2] = VISI_CUSTOMHEADER / 256L ;
VISI_BUFFER[3] = VISI_CUSTOMHEADER ;
WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
PositionFile (fh, 72L, 0);
VISI_BUFFER[0] = VISI_FULLHEADER / 16777216L ;
VISI_BUFFER[1] = VISI_FULLHEADER / 65536L ;
VISI_BUFFER[2] = VISI_FULLHEADER / 256L ;
VISI_BUFFER[3] = VISI_FULLHEADER ;
WriteFile (fh, VISI_BUFFER[0..4], );
PositionFile (fh, 76L, 0);
if(VISI_ARITH == 1)
{
    WriteFile ( fh , VISI_8Bytes[0..VISI_ROW,0..VISI_COL] , VISI_NUM ) ;
}
if(VISI_ARITH == 2)
{
    VISI_ROW = VISI_ROW ;
    VISI_COL = VISI_COL * 2 ;
    VISI_NUM = VISI_ROW * VISI_COL ;
    WriteFile ( fh , VISI_KOMPL[0..VISI_ROW,0..VISI_COL] , VISI_NUM ) ;
}
CloseFile (fh);
}
Visilog_SAVE() ;

```

### 5.4.1.5 Übereinanderlegen durch Verschieben von Elementverteilungsbildern

Abfolge der erforderlichen Befehle in Optimas:

- a) Zielbild (SE-Bild von Durchlauf 1) und Quellbild (SE-Bild von Durchlauf 2) laden.
- b) Alignment Menu aufrufen (Image, Align).
- c) Zielbild auswählen. Bezugspunkte, die in Ziel- und Quellbild zu sehen sind, mit der Maus im Zielbild auswählen.
- d) Quellbild auswählen. Dieselben Bezugspunkte wie im Zielbild mit der Maus auswählen.
- e) [AlignSourcewithTarget]-Button drücken. Das Quellbild wird verschoben und/oder gedreht, bis es mit dem Zielbild zur Deckung gebracht worden ist.
- f) Öffnet man andere Quellbilder (z.B. Elementverteilungsbilder des zweiten Durchlaufes), so können diese jetzt mit dem [AlignSourcewithTarget]-Button auf die gleiche Weise wie das erste Bild verschoben werden.
- g) Für weitere Durchläufe müssen die Verschiebungen wie oben beschrieben mit Hilfe der SE-Bilder wieder neu bestimmt werden.

## 5.4.2 C-Codes unter UNIX für die Cameca Mikrosonde (CAMEBAX SX50)

/\* ===== User.pro =====  
 Geschrieben von Michael Wentzel (1996). Dieses Programm wählt bestimmte Daten des Mikrosondenprogrammes QuantiView aus und erzeugt eine ausdruckbare und für die nicht automatisierte Partikelanalyse formatierte Datei.

```
===== */
assign numpt 1
while ~numpt~ <= ~NPTS~
  print "\n"
  print "          Peak      Peak      Bkg      K-      ~FIELD1~  ~FIELD2~"
  if ~ISW~ == 2 || ~ISW~ == 4
    print " Compound %%"
  endif
  print "\n          Pos      c/s      c/s      ratio \n"
  assign el 1
  while ~el~ <= ~NA~
    print "          ~SYM[~el~]~"
    print "      ~PKPOS[~el~]~~"
    print "      ~PIK[~el~][~numpt~]~~"
    print "      ~BKG[~el~][~numpt~]~~"
    print "      ~INTEN[~el~][~numpt~]~~"
    print "      ~WEIGHT[~el~][~numpt~]~~"
    print "      ~ATOMIC[~el~][~numpt~]~~"
    if ~ISW~ == 2 || ~ISW~ == 4
      print "      ~COMP[~el~][~numpt~]~~"
    endif
    print "\n"
    assign el ~el~ + 1
  endwhile
  print "\nTotal:                                ~TOTWEIGHT[~numpt~]~"
  print "~TOTATOMIC[~numpt~]~~"
  if ~ISW~ == 2 || ~ISW~ == 4
    print "~TOTCOMP[~numpt~]~~"
  endif
  print "\n"
  assign numpt ~numpt~ + 1
endwhile
print "\n"
```

/\* ===== User\_McW.pro =====  
 Geschrieben von Michael Wentzel (1996). Dieses Programm wandelt die Daten des Mikrosondenprogrammes QuantiView in ein für Excel lesbares Format um.

```
===== */
print "Cameca Quantitative Analysis\n"
print "Label:~LABEL~\n"
print "~DATE~\n"
if ~ISW~ == 7
  print "~METHOD~ Analysis : ~SPECIES~ based on ~OXYGEN~ Oxygens\n\n"
else
  print "~METHOD~ Analysis \n\n"
endif
assign numpt 1
while ~numpt~ <= ~NPTS~
  print "\nPoint #~numpt~,~COMM[~numpt~]~\n\n"
  print "Peak,Peak,Bkg,K-,~FIELD1~,~FIELD2~"
  if ~ISW~ == 2 || ~ISW~ == 4
    print "Compound %%"
  endif
endwhile
```

```
print "\nPos,c/s,c/s,ratio\n"
assign el 1
while ~el~ <= ~NA~
  print "~SYM[~el~]~"
  print ",~PKPOS[~el~]~~"
  print ",~PIK[~el~][~numpt~]~~"
  print ",~BKG[~el~][~numpt~]~~"
  print ",~INTEN[~el~][~numpt~]~~"
  print ",~WEIGHT[~el~][~numpt~]~~"
  print ",~ATOMIC[~el~][~numpt~]~~"
  if ~ISW~ == 2 || ~ISW~ == 4
    print " ~COMP[~el~][~numpt~]~~"
  endif
  print "\n"
  assign el ~el~ + 1
endwhile
print "\nTotal:,,,~TOTWEIGHT[~numpt~]~"
print ",~TOTATOMIC[~numpt~]~~"
if ~ISW~ == 2 || ~ISW~ == 4
  print "~TOTCOMP[~numpt~]~~"
endif
print "\n"
assign numpt ~numpt~ + 1
endwhile
print "\n"
```

### 5.4.3 Handbuch zu PtCalc (Vers. 6.6)

Dieses Handbuch beschreibt die wichtigsten Befehle der PtCalc-Routine. Weitere Optionen, die eine ausführliche Analyse der Daten erlauben, sind im Programm selbsterklärend eingefügt. Die Dezimalzeichen werden in Form eines Punktes dargestellt. Die jeweiligen Buchstaben zum Ausführen der Menüpunkte (Abbildung 5-1) werden im folgenden in Klammern angegeben. Insgesamt können 300 Partikel pro Elementverteilungsbild und 20 Elemente pro Probe analysiert werden. Die Vergabe der Dateinamenserweiterungen erfolgt automatisch. Das gilt sowohl für das Öffnen als auch das Speichern von Dateien.

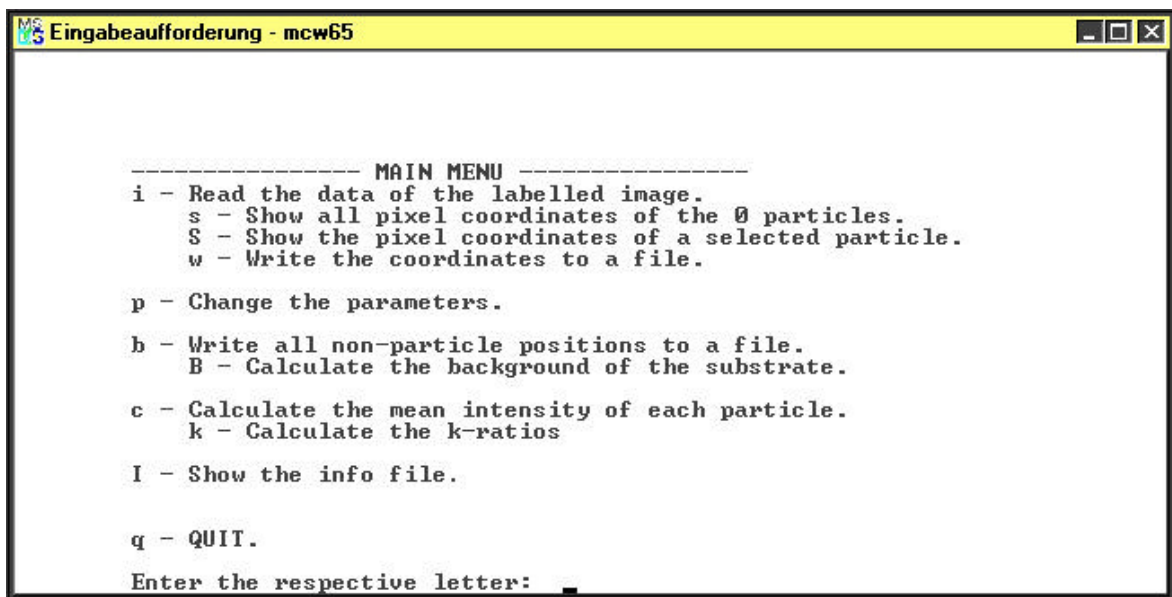


Abbildung 5-1: Startbildschirm von PtCalc 6.6. Alle Funktionen können hier aufgerufen werden.

#### Vorgehensweise:

Einlesen der Bildmaske (i). Dieses Bild wird auch als „labelled image“ bezeichnet, da es alle Partikel durchnummeriert enthält. Die Partikelgrößen und Formen gehen ebenfalls aus ihm hervor. Die Bildpunkte der Partikel werden nach Partikelnummern aufsteigend in einer gesonderten Datei (pos-Datei) gespeichert (w) (Abbildung 5-2).

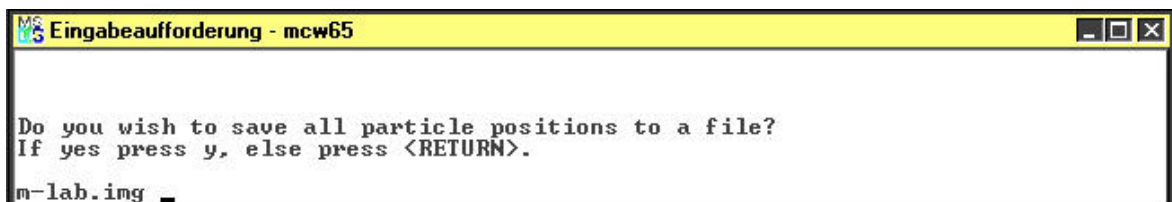
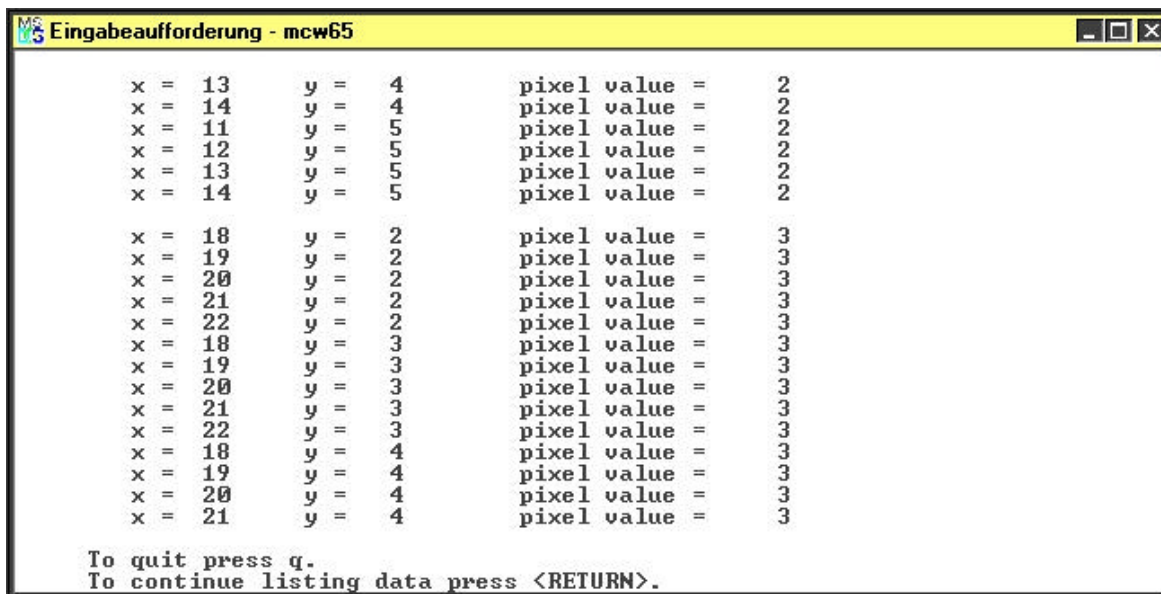


Abbildung 5-2: Auswahlbildschirm zum Speichern der Bildpunkte der Objekte. Die gleiche Abfrage existiert auch für Bildpunkte, die nicht zu den Objekten gehören.

Hat man die Bildpunkte in der pos-Datei gespeichert, so kann man die x/y-Werte aller oder bestimmter Partikel abfragen (s oder S). Der entsprechende Bildschirm wird in Abbildung 5-3 gezeigt.



```

x = 13      y = 4      pixel value = 2
x = 14      y = 4      pixel value = 2
x = 11      y = 5      pixel value = 2
x = 12      y = 5      pixel value = 2
x = 13      y = 5      pixel value = 2
x = 14      y = 5      pixel value = 2

x = 18      y = 2      pixel value = 3
x = 19      y = 2      pixel value = 3
x = 20      y = 2      pixel value = 3
x = 21      y = 2      pixel value = 3
x = 22      y = 2      pixel value = 3
x = 18      y = 3      pixel value = 3
x = 19      y = 3      pixel value = 3
x = 20      y = 3      pixel value = 3
x = 21      y = 3      pixel value = 3
x = 22      y = 3      pixel value = 3
x = 18      y = 4      pixel value = 3
x = 19      y = 4      pixel value = 3
x = 20      y = 4      pixel value = 3
x = 21      y = 4      pixel value = 3

To quit press q.
To continue listing data press <RETURN>.

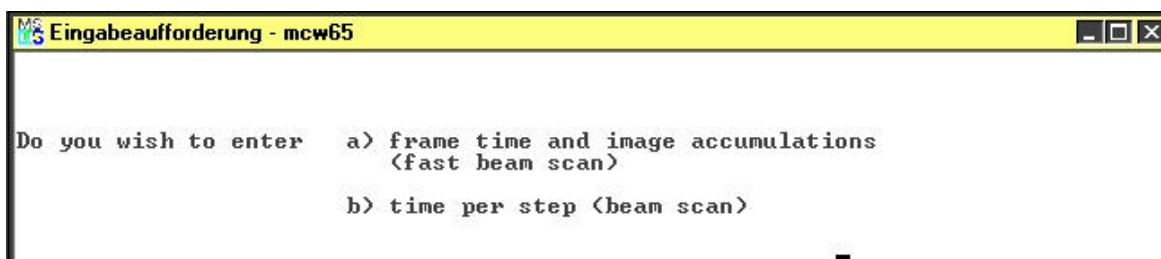
```

Abbildung 5-3: Bildschirm mit den Positionen der Objekte. Die Farbwerte legen in diesem Fall die Nummer der Partikel fest.

Soll der Substratuntergrund der Elementverteilungsbilder berechnet werden, so müssen auch alle Bildpunkte, die nicht zu den Objekten gehören, gespeichert werden (**b**). Alle Bildpunkte, die nicht zu den Objekten gehören, werden in eine Datei mit der Erweiterung npt gespeichert.

Sukzessives Einlesen der Elementverteilungsbilder zur Berechnung des Substratuntergrundes (**B**). Die Zahlenwerte werden nicht gespeichert und müssen daher notiert werden, damit man sie unter der Option (**p**) eingeben kann.

Meßparameter wie Meßzeit, Totzeit des Spektrometers sowie Untergrund des Substrates werden unter (**p**) festgelegt. Die Parameter gelten immer für das nächste einzulesende Elementverteilungsbild. Sie bleiben aktuell, bis man sie ändert oder das Programm beendet. Nach der Auswahl von **p** läßt sich bestimmen, wie man die Meßzeit etc. eingeben möchte (**a** oder **b**).



```

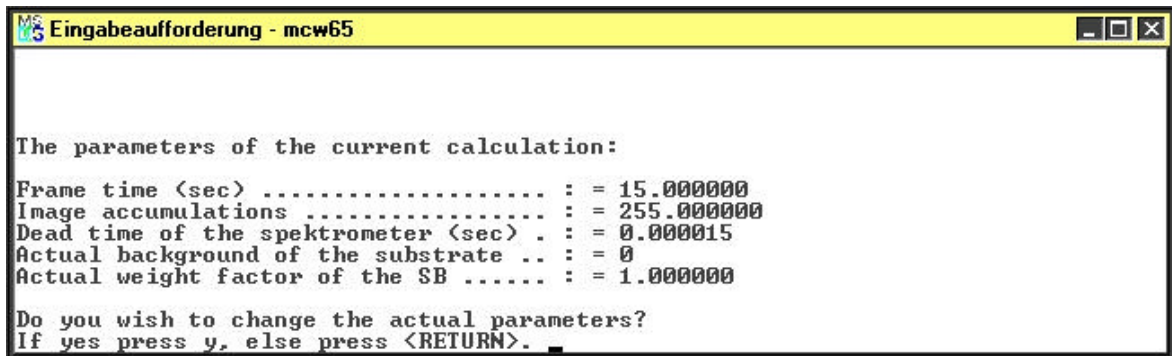
Do you wish to enter  a) frame time and image accumulations
                      <fast beam scan>
                      b) time per step <beam scan>

```

Abbildung 5-4: Bildschirm zum Ändern der Parameter wie Meßzeit, Totzeit des Spektrometers und Untergrundkorrektur des Substrates.

Ist eine Parameterdatei schon vorhanden, dann erscheint nur der Bildschirm in Abbildung 5-5. Gibt man **y** ein, so kann man alle oder einige Parameter ändern. Wurde noch keine Parameterdatei erzeugt, so wird sie menügeführt erstellt. Mit dem Wichtungsfaktor kann man angeben, um welchen Faktor die Anzahl der Impulse von der Anzahl der Impulse des Untergrundes verschieden sein muß, um in der Analyse berücksichtigt zu werden.





```

Eingabeaufforderung - mcw65

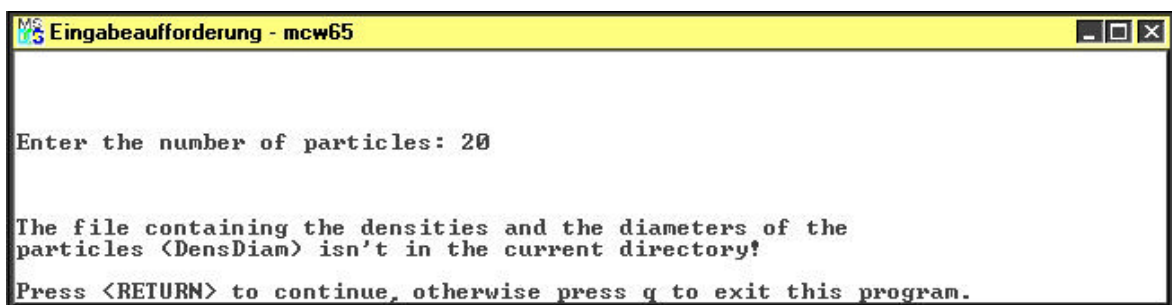
The parameters of the current calculation:
Frame time (sec) ..... : = 15.000000
Image accumulations ..... : = 255.000000
Dead time of the spektrometer (sec) . : = 0.000015
Actual background of the substrate .. : = 0
Actual weight factor of the SB ..... : = 1.000000

Do you wish to change the actual parameters?
If yes press y, else press <RETURN>.

```

Abbildung 5-5: Ausgabe einer Parameterdatei. Hier können die Parameter auch geändert werden.

Durchmesser, Partikelform(en) und Dichte können manuell für jedes Partikel einzeln eingegeben werden (**d**). Die Durchmesser und Dichten werden unter dem Namen DensDiam abgespeichert. Auch kann eine externe Datei im Format der DensDiam-Datei eingelesen werden. Die Durchmesser aus der Objekterkennung können also direkt übernommen werden. Der Bildschirm, wie er in Abbildung 5-6 abgebildet ist, erscheint in diesem Falle nicht. Anfangs muß die Anzahl der Partikel eingegeben werden, da der Befehl (**d**) auch unabhängig von den anderen Befehlen ausgeführt werden kann.



```

Eingabeaufforderung - mcw65

Enter the number of particles: 20

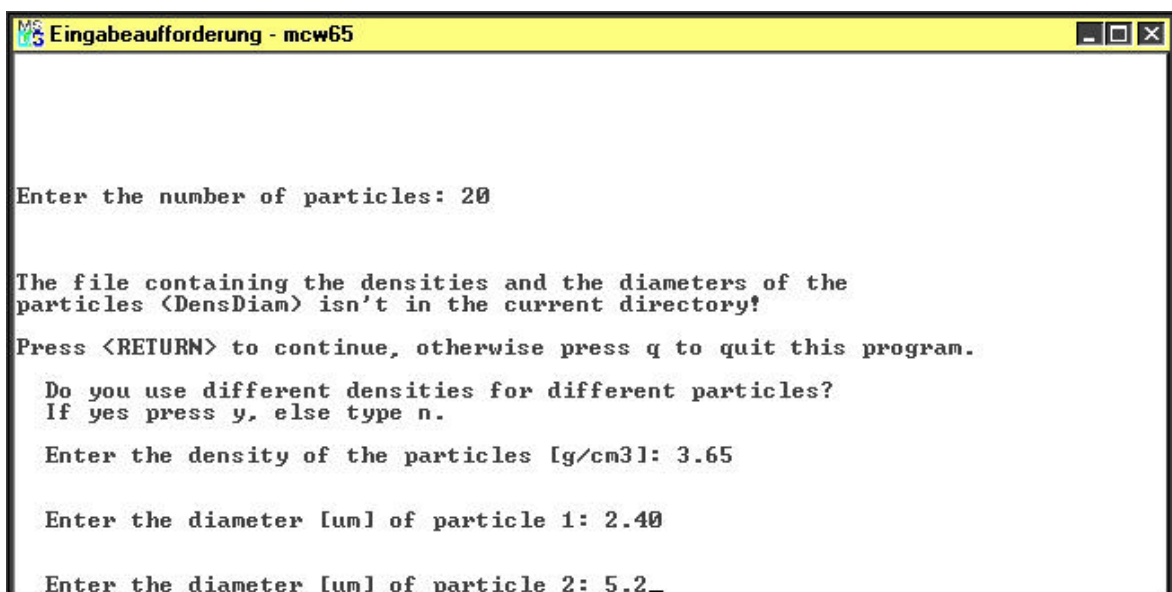
The file containing the densities and the diameters of the
particles (DensDiam) isn't in the current directory!

Press <RETURN> to continue, otherwise press q to exit this program.

```

Abbildung 5-6: Eingabeaufforderung zur Erstellung der DensDiam-Datei, die die Durchmesser und Dichten der Partikel enthält.

Nach Eingabe von <Return> erscheint der Bildschirm wie in Abbildung 5-7.



```

Eingabeaufforderung - mcw65

Enter the number of particles: 20

The file containing the densities and the diameters of the
particles (DensDiam) isn't in the current directory!

Press <RETURN> to continue, otherwise press q to quit this program.

Do you use different densities for different particles?
If yes press y, else type n.

Enter the density of the particles [g/cm3]: 3.65

Enter the diameter [um] of particle 1: 2.40

Enter the diameter [um] of particle 2: 5.2

```

Abbildung 5-7: Eingabeprozedur, wenn die Dichten für alle Partikel denselben Wert haben.

Wurden alle Durchmesser und Dichten in der DensDiam-Datei zusammengefaßt, die Meßparameter der Elementverteilungsbilder definiert und der Substratuntergrund bestimmt, kann die Anzahl der Impulse für jedes Partikel und Elementverteilungsbild berechnet werden.

Berechnung der Impulsanzahl für jedes Partikel und für jedes Element (**c**) (Abbildung 5-8). Alle Elementverteilungsbilder werden mit aufsteigender Ordnungszahl nacheinander eingelesen. Ausnahme ist das Sauerstoffverteilungsbild, es wird als letztes verarbeitet. Die Impulsanzahl der Partikel werden nach jedem Elementverteilungsbild in derselben Datei mit der Namensweiterung „da“ abgespeichert. Nach den Partikelbildern werden in gleicher Reihenfolge die Elementverteilungsbilder der Standards eingelesen. Die Röntgenintensitäten der Standards werden nach jedem Elementverteilungsbild in derselben Datei mit der Namensweiterung „d“ und „dat“ abgespeichert. Die dat-Datei enthält die Daten formatiert zum Ausdruck, während die d-Datei die Daten zur weiteren Bearbeitung bereithält.

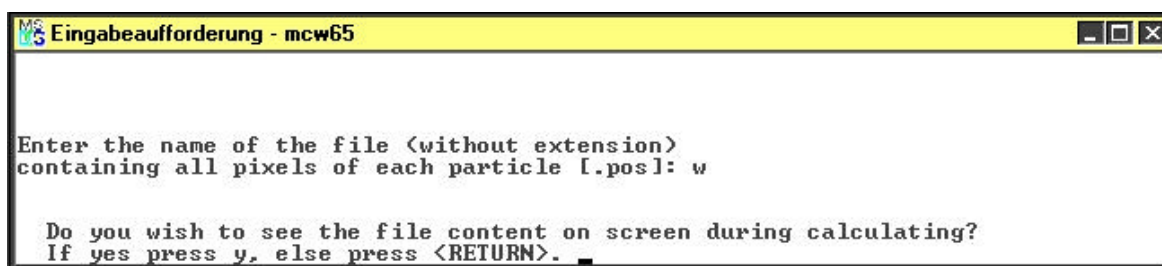


Abbildung 5-8: Erster Bildschirm nach dem Menübefehl **c**.

Gibt man „y“ ein, so werden alle Operationen, die das Programm durchführt, aufgelistet.

Anschließend werden die Daten zur d-Datei und zur dat-Datei hinzugeschrieben. Nachdem alle Elementverteilungsbilder der Partikel und Standards unter Berücksichtigung ihrer Parameter verarbeitet wurden, können jetzt die k-Werte berechnet werden (**k**). Anschließend werden die Daten für die Partikel-ZAF-Korrektur formatiert, in einer Datei mit dem Namen „Datain“ gespeichert. Existiert schon eine Datei mit dem gleichen Namen, so werden die Daten an die bestehende Datain-Datei angehängt.

## 5.5 Soweto-Proben

### 5.5.1 Spezifikation der Nuclepore-Filter

Tabelle 5-3: Gemessene Parameter des Polycarbonatfilters.

Filter mit nominaler Porengröße [mm]	Mittlerer Porendurchmesser [mm]	Standardabweichung	Porenanzahl [m <sup>2</sup> ]	Flächenanteil der Poren [%]
8.0	7.0	1.08	1.128*10 <sup>9</sup>	4.4
0.4	0.3	0.092	8.988*10 <sup>11</sup>	8,4

### 5.5.2 Luftaufnahmen von Soweto

Die genaue Lage der Probenahmestellen wurde in die Luftaufnahmen eingezeichnet.



Abbildung 5-9: Luftaufnahme der näheren Umgebung der Sammelstelle (s. Pfeil) in Chiawelo (Tshiawelo). 10 cm auf der Karte entsprechen 1000 m. Ausschnitt der Karte 2627 BD3 Jabavu (1996) Surveys and Land Information, Private Bag X10, Mowbray.



Abbildung 5-10 Luftaufnahme der näheren Umgebung der Sammelstelle (s. Pfeil) in Diepkloof. 10 cm auf der Karte entsprechen 1000 m. Ausschnitt der Karte 2627 BB25 Jabavu (1996) Surveys and Land Information, Private Bag X10, Mowbray

### 5.5.3 Porosität der Riesenteilchen

Sind die Primärteilchen im Raum statistisch verteilt, so entspricht ihr Volumenanteil dem Flächenanteil (Exner und Hougardy, 1986, S. 42). In dieser Arbeit wurde von der statistischen Verteilung ausgegangen und der relative Flächenanteil der Poren wurde der Porosität der Riesenagglomerate gleichgesetzt.

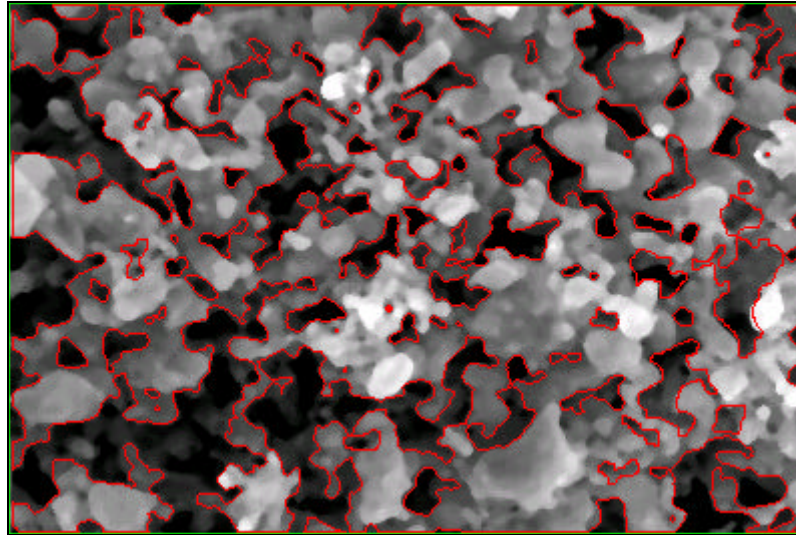


Abbildung 5-11: Ausschnitt eines Riesenagglomerates der Winterproben aus Chiawelo. Gesamtfläche =  $158 \mu\text{m}^2$ , Partikelfläche =  $104 \mu\text{m}^2$ , Fläche der Poren =  $53 \mu\text{m}^2$ , Porosität = 34%

Die Ergebnisse wurden für die Berechnung der tatsächlichen Masse der Agglomerate und für die Abschätzung der anfänglichen Primärpartikelkonzentration verwendet.

## 5.5.4 Filtereffizienz

In diesem Unterabschnitt befindet sich eine formatierte Kopie der MathCAD-Datei FilterEffi-SA.mcd, die die Filtereffizienzen für die Abscheidung von Aerosolpartikeln errechnet. Aus den Effizienzkurven der Abscheidung sieht man, welche Partikelgrößen man nicht bzw. welche man mengenmäßig reduziert erwarten kann. Die Datei kann für andere Parameter (Flußrate, Porengröße und Porenanzahl etc.) ohne Programmierkenntnisse modifiziert werden. Auch die Anzahl der Filter kann leicht erhöht werden.

Bei der Berechnung der Filtereffizienz betrachtet man drei verschiedene Mechanismen, die zur Abscheidung der Partikel führen: die Impaktion, die Diffusion und den Sperreffekt/die Interception.

Filtereffizienz für den 1. Filter der „Stack Filter Unit“

$$\rho := 1000$$

$$\beta := 1.458 \cdot 10^{-6}$$

$$i := 1, 2 \dots 2$$

$$L := 0.00001$$

$$k_{\text{boltz}} := 1.381 \cdot 10^{-23}$$

$$k := 1, 2 \dots 1000$$

$$R_p := 0.0000035$$

$$T := 288.15$$

$$q_{\text{air}} := 45$$

$$N := 1.28 \cdot 10^9$$

$$p := 101325$$

$$r_k := 5 \cdot 10^{-11} \cdot 1.1^k$$

$$R_f := 0.02$$

$$\lambda_r := 6.65 \cdot 10^{-8}$$

$$\eta := \frac{\beta \cdot (T)^{\frac{3}{2}}}{T + 110.4}$$

$$\eta = 1.79 \cdot 10^{-5}$$

$$\lambda := \lambda_r \cdot \left( \frac{101.3}{p \cdot 0.001} \right) \cdot \left( \frac{T}{293.15} \right) \cdot \frac{\left( 1 + \frac{110}{293.15} \right)}{\left( 1 + \frac{110}{T} \right)}$$

$$\lambda = 6.5 \cdot 10^{-8}$$

In diese Gleichung muß der Luftdruck in hPa eingetragen werden.

$$VP := \left[ L \cdot \pi \cdot (R_p)^2 \right] \cdot N$$

$$VF := L \cdot 1$$

$$P := \frac{VP}{VF}$$

$$m_k := \left[ \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_k)^3 \right] \cdot \rho$$

$$q := \frac{\left( \frac{q_{\text{air}}}{60000} \right)}{N \cdot R_f^2 \cdot R_p^2 \cdot \pi^2}$$

$$q_2 := \frac{\left( \frac{q_{\text{air}}}{60000} \right)}{R_f^2 \cdot \pi}$$

### Legende:

$k_{\text{boltz}}$  = Boltzmann Konstante [J/K]

$\beta$  = Konstante [kg/(s m K<sup>0.5</sup>)]

$p$  = Luftdruck [Pa] vor dem Filter

$T$  = Temperatur [K] der Luft

$\eta$  = Viskosität der Luft [kg/(m s)]

$\lambda$  = mittlere freie Weglänge [m] in Luft

$\lambda_r$  = mittlere freie Weglänge [m] bei  $T_r + p_r$

$i$  = Anzahl der Filter

$R_f$  = Filterradius [m]

$L$  = Porenlänge [m]

$R_p$  = Porenradius [m]

$N$  = Anzahl der Poren /m<sup>2</sup>

$VP$  = Porenvolumen

$VF$  = Filtervolumen

$P$  = Filterporosität

$q_{\text{air}}$  = Flußrate [l/min]

$q$  = Gasgeschwindigkeit in der Pore [m/s]

$q_2$  = Geschwindigkeit durch den Filter

$k$  = Anzahl der Intervalle

$r_k$  = Definition der Radiusintervallgrenzen

$m_k$  = Masse der Partikel

$\rho$  = Dichte der Ptol [kg/m<sup>3</sup>]

$Kn_k$  = Knudsen-Zahl

$Stk_k$  = Stokes-Zahl

$C_k$  = Cunningham Slip Faktor

$D_k$  = Diffusionskoeffizient

$\varepsilon_{\text{imp}}$  = Filtereffizienz durch Impaktion

$\varepsilon_{\text{Diff}}$  = Filtereffizienz durch Diffusion

$\varepsilon_{\text{Inter}}$  = Filtereffizienz durch Sperreffekt

$\varepsilon_{\text{Total}}$  = Gesamteffizienz der Abscheidung

Die Effizienz der Partikelabscheidung durch Impaktion ( $\epsilon_{\text{Imp}_k}$ ) ergibt sich nach Pich (1964) wie folgt:

$$\text{Stk}_k := \frac{2 \cdot \rho \cdot q \cdot (r_k)^2}{\eta \cdot 9 \cdot R_p} \quad \xi := \frac{\sqrt{P}}{1 - \sqrt{P}} \quad \xi = 2.63 \cdot 10^{-1}$$

$$\epsilon_k := 2 \cdot \text{Stk}_k \cdot \sqrt{\xi} + 2 \cdot (\text{Stk}_k)^2 \cdot \xi \cdot \left( e^{-\frac{1}{\text{Stk}_k \cdot \sqrt{\xi}}} - 1 \right) - 2 \cdot (\text{Stk}_k)^2 \cdot \xi$$

$$\epsilon_{\text{Imp}_k} := \frac{2 \cdot \epsilon_k}{1 + \xi} - \frac{(\epsilon_k)^2}{(1 + \xi)^2}$$

Das Ausmaß der Abscheidung durch Diffusion ( $\epsilon_{\text{Diff}}$ ) nach Gormley und Kennedy (1949) lässt sich aus dem Diffusionskoeffizienten  $D_k$  wie folgt berechnen:

$$D_k := \frac{k_{\text{boltz}} \cdot T \cdot C_k}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot (r_k \cdot 2)} \quad \text{ND}_k := \frac{L \cdot D_k \cdot P}{(R_p)^2 \cdot q} \quad C_k := 1 + \left( 1.257 + 0.4 e^{-\frac{11}{\text{Kn}_k}} \right) \cdot \text{Kn}_k \quad \text{Kn}_k := \frac{\lambda}{r_k}$$

$$\epsilon_{d_k} := 2.56 \cdot (\text{ND}_k)^{\left(\frac{2}{3}\right)} - 1.2 \cdot \text{ND}_k - 0.177 \cdot (\text{ND}_k)^{\left(\frac{4}{3}\right)}$$

$$\epsilon_{d1_k} := 1 - 0.81904 e^{\left(-3.6568 \cdot \text{ND}_k\right)} - 0.09752 e^{\left(-22.3045 \cdot \text{ND}_k\right)} - 0.03248 e^{\left(-56.95 \cdot \text{ND}_k\right)} - 0.0157 e^{\left(-107.6 \cdot \text{ND}_k\right)}$$

$$\epsilon_{\text{diff}_k} := \text{wenn} \left( \text{ND}_k < 0.01, \epsilon_{d_k}, \epsilon_{d1_k} \right)$$

Die Filtereffizienz der Abscheidung durch den Sperreffekt  $\epsilon_{\text{Inter}}$  wird nach Natanson (1957) errechnet:

$$\text{NR}_k := \frac{r_k}{R_p} \quad \epsilon_{\text{perr}_k} := \text{NR}_k \cdot (2 - \text{NR}_k) \quad \epsilon_{\text{inter}_k} := \text{wenn} \left( \text{NR}_k > 1, 1, \epsilon_{\text{perr}_k} \right)$$

Die Gesamteffizienz ergibt sich nicht aus der Summe der Einzeleffizienzen, sondern aus einer Linearkombination der einzelnen Effizienzen:

$$E_k := \epsilon_{\text{Imp}_k} + \epsilon_{\text{diff}_k} + 0.15 \epsilon_{\text{inter}_k} - \epsilon_{\text{Imp}_k} \cdot \epsilon_{\text{diff}_k} - 0.15 \epsilon_{\text{Imp}_k} \cdot \epsilon_{\text{inter}_k}$$

$$\epsilon_{\text{total}_k} := \text{wenn} \left( \epsilon_{\text{inter}_k} \geq 1, 1, E_k \right)$$

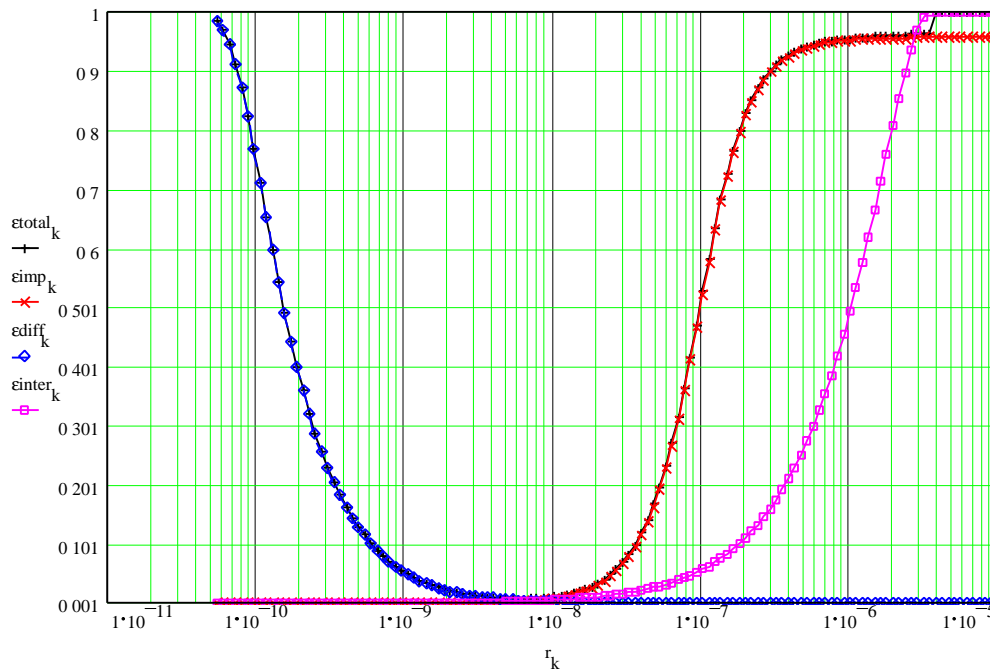


Abbildung 5-12:  $\varepsilon_{\text{Total}}$  ist die Gesamteffizienz des Filters,  $\varepsilon_{\text{Imp}}$ ,  $\varepsilon_{\text{Diff}}$  und  $\varepsilon_{\text{Inter}}$  steht für die Teil-effizienzen durch die Impaktion, die Diffusion und den Sperreffekt (engl.: Interception). Der „Cut-Off“ für diesen Filter und diese Anordnung liegt bei einem Durchmesser von  $3 \cdot 10^{-6}$  m.

Filtereffizienz für den 2. Filter der „stacked-filter-unit“

Die Formeln wurden für die Berechnung des zweiten Filters nicht noch einmal aufgeführt. Gegenüber der Berechnung des ersten Filters haben sich folgende Parameter geändert:  $N = 9 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$  und  $R_p = 0.000000165$  m

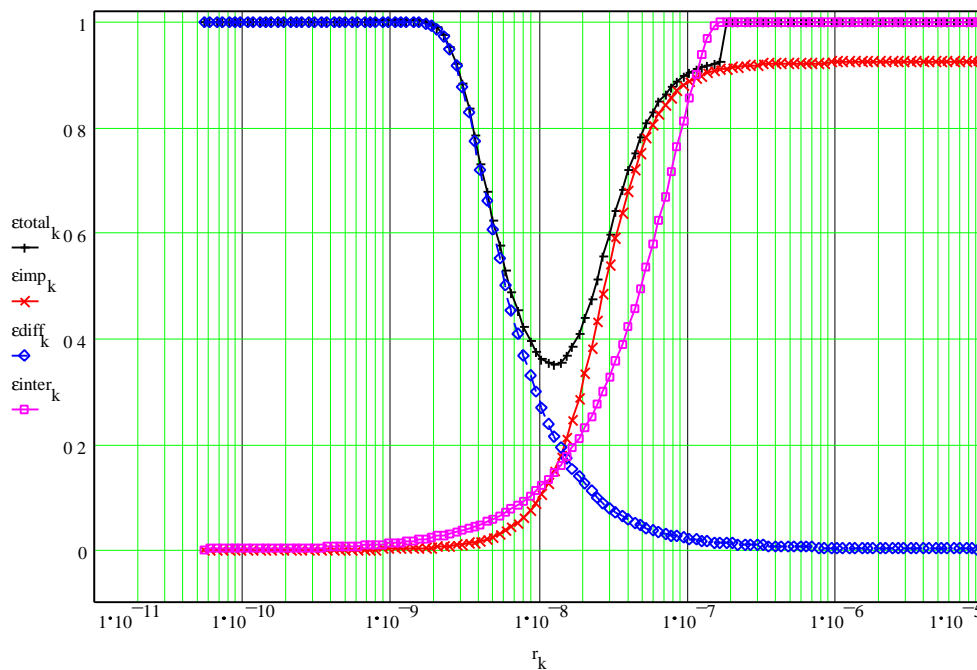


Abbildung 5-13:  $\varepsilon_{\text{Total}}$  ist die Gesamteffizienz des Filters,  $\varepsilon_{\text{Imp}}$ ,  $\varepsilon_{\text{Diff}}$  und  $\varepsilon_{\text{Inter}}$  steht für die Teil-effizienzen durch die Impaktion, die Diffusion und den Sperreffekt (engl.: Interception). Die niedrigste Effizienz von 40% liegt bei einem Radius von etwa 10 nm.



### 5.5.5 Formeln zur Berechnung der Koagulation nach Lee (1983)

Die Größenverteilung ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$N(v, t) = \frac{N_{total}(t)}{3 * \sqrt{2} * \ln S(t)} * \exp \left[ - \frac{\ln^2 \left( \frac{v}{v_g(t)} \right)}{18 * \ln^2 S(t)} \right] * \frac{1}{v}$$

Mit  $N_{total}$  = Gesamtkonzentration der Partikel zur Zeit  $t$  [ $m^{-3}$ ],  $\sigma$  = Standardabweichung bezüglich des Radius,  $v$  = Teilchenvolumen [ $m^3$ ] und  $v_g$  = Median des Teilchenvolumens [ $m^3$ ] =  $(4/3) * \pi * r_g^3$ . Die Gesamtkonzentration, die Standardabweichung und das mittlere Teilchenvolumen können also mit der Zeit variieren. Nach Einführung der Momente (Heintzenberg, 1994) der Lognormalverteilung und ihrer Kombination ergibt sich nach Lee (1983) für polydisperses Aerosol folgender Zusammenhang für die Standardabweichung ( $\sigma$ ):

$$\ln^2 S(t) = \frac{1}{9} * \ln \left[ 2 + \frac{\exp(9 * \ln^2 S_0) - 2}{1 + [1 + \exp(\ln^2 S_0)] * K * N_0 * t} \right]$$

Mit  $K$  = Koagulationskoeffizient [ $m^3/s$ ],  $N_0$  = Ausgangskonzentration der Partikel [ $1/m^3$ ] und  $t$  = Reaktionszeit [s]. Der Verlauf des Partikelvolumens ( $v_g$ ) ergibt sich zu :

$$v_g(t) = v_g^0 * \left[ \frac{\exp(9 * \ln^2 S_0) - 2}{\exp(9 * \ln^2 S(t)) - 2} \right] * \exp \left[ \frac{9}{2} * (\ln^2 S_0 - \ln^2 S(t)) \right]$$

Mit  $v_g^0$  = Median des Teilchenvolumens bei  $t = 0$  und  $\sigma_0$  = Standardabweichung bei  $t = 0$ . Die Gesamtkonzentration der Partikel variiert nach folgender Gleichung:

$$N_{total}(t) = \frac{N_0}{1 + [1 + \exp(\ln^2 S_0)] * K * N_0 * t}$$

Dieses Modell gilt innerhalb des Kontinuums. Es berücksichtigt die Polydispersivität von Ausgangs- und Endaerosol unter der Annahme, daß die Form der Größenverteilung konstant bleibt. Die Sedimentation der entstehenden Teilchen wird nicht betrachtet.

### 5.5.6 Formeln zur Berechnung der Koagulation nach Park et al. (1999)

Die Größenverteilung wird wie in Abschnitt 5.5.5 berechnet. Zur Berechnung der Koagulation nach Park et al. (1999) muß man die Konzentrationsabnahme der Primärpartikel vorgeben, um die Parameter der Lognormalverteilung berechnen zu können. Nimmt man eine 10%tige Abnahme an, so wird  $N' = 0.9$ . Aus dieser Abnahme ergibt sich die Koagulationszeit zu:

$$t' = \frac{12 * s}{5} * \left( N'^{-5/6} - 1 \right) + \frac{3}{p} * \left[ \frac{1}{3} * (N'^{-1} - 1) - \left( \frac{q}{2 * p} \right) * \left( N'^{-2/3} - 1 \right) + \left( \frac{q}{p} \right)^2 * \left( N'^{-1/3} - 1 \right) - \left( \frac{q}{p} \right)^3 * \ln \left\{ \frac{p + q * N'^{-1/3}}{(p + q) * N'^{-1/3}} \right\} \right]$$

Ebenfalls läßt sich die Lage (Volumen ( $v_g$ ,  $v_{g0}$ ) oder Radius der Teilchen) sowie die Breite der Lognormalverteilung ( $\sigma$  bzw.  $Z$ ) nach dem folgenden Zusammenhang berechnen:

$$\frac{v_g}{v_{g0}} = \frac{N'^{-1} * \exp(4.5 * Z_0)}{\sqrt{2 * d + N' * \{\exp(9 * Z_0) - 2 * d\}}}$$

$$Z = \ln^2 S = \frac{1}{9} * \ln[2 * d + N' * \{\exp(9 * Z_0) - 2 * d\}]$$

Die Zeit und die Konzentration der Teilchen wird dimensionslos eingesetzt:

$$t' = K_{co} * N_0 * t \quad N' = \frac{N}{N_0}$$

Die anderen Variablen der obigen Gleichungen sind wie folgt definiert (Kn = Knudsen-Zahl, A = 1.591, K = Koagulationskoeffizient, Indizes: co = „continuum“, fm = „free molecular“, 0 = Anfangsbedingungen ( $t = 0$ ),  $\infty = t \rightarrow \infty$ ):

$$p = 1 + \exp(Z_0) \quad q = A * K n_0 * \exp(1.5 * (Z_\infty - Z_0)) * \left[ \exp\left(\frac{Z_0}{2}\right) + \exp\left(\frac{5 * Z_0}{2}\right) \right]$$

$$s = \frac{K_{c0}}{2 * b_0 * K_{fm} * H * v_{g0}^{1/6}}$$

$$b_0 = 1 + 1.2 * \exp(-2 * S_0) - 0.646 * \exp(-0.35 * S_0^2)$$

$$H = \exp\left(\frac{25 * Z_0}{8}\right) + \exp\left(\frac{5 * Z_0}{8}\right) + \exp\left(\frac{Z_0}{8}\right)$$

$$d = \frac{2 * s * N'^{1/6} + 1 / \left( p + q * N'^{1/3} \right)}{2 * s * N'^{1/6} * \exp(-1.5 * Z_{\infty, fm}) + 1 / \left( p + q * N'^{1/3} * \exp(-3 * Z_{\infty}) \right)}$$

$$Z_0 = \ln^2 S_0$$

$$Z_{\infty} = \ln^2 S_{\infty}$$

$$Z_{\infty, fm} = \ln^2 S_{\infty, fm}$$

Dieses Modell gilt für alle Größenbereiche (Kontinuum, Gaskinetik und Übergangsbereich). Es berücksichtigt die Polydispersivität von Ausgangs- und Endaerosol unter der Annahme, daß die Form der Größenverteilung konstant bleibt. Die Sedimentation der entstehenden Teilchen wird nicht betrachtet.

## 5.5.7 Partikelmassen der Filter

Tabelle 5-4: Filtermassen [g] vor und nach der Aerosolsammlung. Die Massen wurden von Joe Malahlela in einer Dreifach-Messung bestimmt.

<b>grob</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>	<b>fein</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>
<b>cha5169</b>	<b>[g]</b>	<b>[g]</b>	<b>cha5169</b>	<b>[g]</b>	<b>[g]</b>
1. Wägung	0.017700	0.020890	1. Wägung	0.01430	0.01441
2. Wägung	0.017710	0.020910	2. Wägung	0.01431	0.01443
3. Wägung	0.017690	0.020900	3. Wägung	0.01430	0.01443
Mittelwert [g]	0.017700	0.020900	Mittelwert [g]	0.01430	0.01442
Variationskoeff.	0.0461%	0.0391%	Variationskoeff.	0.0330%	0.0654%
Differenz [g]	0.003200		Differenz [g]	0.00012	
<b>cha5229</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>	<b>cha5229</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>
1. Wägung	0.015640	0.017120	1. Wägung	0.01503	0.01523
2. Wägung	0.015610	0.017160	2. Wägung	0.01505	0.01523
3. Wägung	0.015610	0.017160	3. Wägung	0.01504	0.01524
Mittelwert [g]	0.015620	0.017147	Mittelwert [g]	0.01504	0.01523
Variationskoeff.	0.0905%	0.1100%	Variationskoeff.	0.0543%	0.0309%
Differenz [g]	0.001527		Differenz [g]	0.00019	
<b>cha5325</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>	<b>cha5325</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>
1. Wägung	0.016480	0.016950	1. Wägung	0.01489	0.01509
2. Wägung	0.016450	0.016910	2. Wägung	0.01488	0.01507
3. Wägung	0.016460	0.016920	3. Wägung	0.01487	0.01508
Mittelwert [g]	0.016463	0.016927	Mittelwert [g]	0.01488	0.01508
Variationskoeff.	0.0758%	0.1004%	Variationskoeff.	0.0549%	0.0541%
Differenz [g]	0.000463		Differenz [g]	0.00020	
<b>dip5169</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>	<b>dip5169</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>
1. Wägung	0.018130	0.018870	1. Wägung	0.01446	0.01498
2. Wägung	0.018130	0.018890	2. Wägung	0.01448	0.01497
3. Wägung	0.018100	0.018890	3. Wägung	0.01448	0.01497
Mittelwert [g]	0.018120	0.018883	Mittelwert [g]	0.01447	0.01497
Variationskoeff.	0.0780%	0.0499%	Variationskoeff.	0.0651%	0.0315%
Differenz [g]	0.000763		Differenz [g]	0.00050	
<b>dip5229</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>	<b>dip5229</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>
1. Wägung	0.015550	0.016400	1. Wägung	0.01537	0.01565
2. Wägung	0.015550	0.016400	2. Wägung	0.01536	0.01565
3. Wägung	0.015570	0.016410	3. Wägung	0.01536	0.01566
Mittelwert [g]	0.015557	0.016403	Mittelwert [g]	0.01536	0.01565
Variationskoeff.	0.0606%	0.0287%	Variationskoeff.	0.0307%	0.0301%
Differenz [g]	0.000847		Differenz [g]	0.00029	
<b>dip5349</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>	<b>dip5349</b>	<b>vorher</b>	<b>nacher</b>
1. Wägung	0.015960	0.016470	1. Wägung	0.01464	0.01444
2. Wägung	0.015970	0.016480	2. Wägung	0.01464	0.01478
3. Wägung	0.015960	0.016470	3. Wägung	0.01464	0.01477
Mittelwert [g]	0.015963	0.016473	Mittelwert [g]	0.01464	0.01466
Variationskoeff.	0.0295%	0.0286%	Variationskoeff.	0.0000%	1.0773%
Differenz [g]	0.000510		Differenz [g]	0.00002	

### 5.5.8 Partikelgruppen in absoluten Anzahlen

Tabelle 5-5: Kohlenstoffdominierte Partikel nach Sammelort und Jahreszeit. Jede Gruppe wird weiter untergliedert in schwefelhaltig, schwefel-, chlor- und kaliumhaltig sowie schwefelfrei.

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
kugelförmige Partikel	4003	2301	3305	1448	1499	746
% kugelförmige Partikel + S	640	59		535		45
davon X% mit (S), Cl, K	77			379	19	
% kugelförmige Partikel ohne S	3363	2242	3305	913	1499	701
Rußpartikel 1	856	1055	806	440	676	217
% Rußpartikel +S	128	264	11	191		12
davon X% mit (S), Cl, K	13	75		140	26	
% Rußpartikel ohne S	728	791	795	249	676	205
Rußpartikel 2	524	434	817	348	528	341
% 110nm SekT + S	73		43	129		49
davon X% mit (S), Cl, K	18			116	11	
% 110nm SekT ohne S	451	434	774	219	528	292
Riesenteilchen, Artefakte	182			111		
Kohlepartikel	8	13		5	3	3
Kohlepartikel + S	0	1				
Kohlepartikel ohne S	8	12		5	3	3
Biologische Partikel	35	10	16	17	13	8
Biologische Partikel + S	8					3
Biologische Partikel ohne S	27	10	16	17	13	5

Tabelle 5-6: Mineralstaub- und Flugaschepartikel nach Sammelort und Jahreszeit. Jede Gruppe wird weiter untergliedert in schwefelhaltig, schwefelfrei und schwermetallhaltig, schwermetallfrei.

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
Mineralstaubpartikel	437	381	732	205	274	360
% Mineralstaubpartikel + S	26	8	64	43	29	63
davon X% + SchwerMe + S	411	373	668	162	245	297
% Mineralstaubpartikel ohne S	8	8	10	10		11
davon X% + SchwerMe ohne S	170	118	291	44	154	95
Flugaschepartikel	29	40	11	72	50	28
Flugaschepartikel + S	1	1	1	6	3	4
Flugaschepartikel ohne S	28	39	10	66	47	24
FlugAPtkl + Schwermetall	18	17	6	9	23	11
FlugAPtkl + Schwermetall + S		1	1	4		4
FlugAPtkl ohne SchwerMe + S	18	16	5	5	23	7
Mn-haltige Flugaschepartikel	4	4	2	5	10	11
Mn-haltige Flugaschepartikel + S			1	2	10	7
Mn-haltige Flugaschepartikel ohne S	4	4	1	2	10	7

Tabelle 5-7: Anzahl der Mineralstaubpartikel

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
Mineralische Staubpartikel	437	381	732	205	274	360
Al	2			2		
Si	28	38	110	15	25	40
Fe	15	8		10	8	8
Ca	3	2		4	5	2
Mg					2	
Mg, Ca		1			2	2
Si, Ca	2	0	15		6	47
Si, Fe		3			2	
Si, Ca, Fe		0		2	2	
Al, Si	175	163	226	88	54	76
Al, Si, K	17	38	35	44	8	34
Al, Si, Ca	17	21	50	8	17	53
Al, Si, Fe	150	89	226	10	73	55
Al, Si, K, Ca	2	1	5			3
Al, Si, K, Fe	2	10	20	21	29	16
Al, Si, Ca, Fe	5	6	30		19	11
Al, Si, K, Ca, Fe					21	5
Mg, Si	2					8
Mg, Ca, Fe		1				
Mg, Si, Fe	8		15			

Tabelle 5-8: Anzahl der verschiedenen Salzpartikel.

Partikelgruppe	Chiawelo			Diepkloof		
	Winter	Frühling	Sommer	Winter	Frühling	Sommer
Salzpartikel	12	20	82	19	38	53
Ca, Cl	2			3	5	3
Ca, P	3		2		10	7
Ca, S	4	8	65	11	23	40
Ca, K, S	3	11				
Na, S			14			1
Pb, Hal		1	1	4		1

### 5.5.9 Multinomialverteilung

Es gilt für die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Stichprobe von  $n$  unabhängigen Beobachtungen  $n_1$ -mal die Ausprägung  $A_1$ ,  $n_2$ -mal die Ausprägung  $A_2$ ,  $n_3$ -mal die Ausprägung  $A_3$  usw. auftritt, folgende Gleichung:

$$P(n_1, n_2, \dots, n_k | p_1, p_2, \dots, p_k | n) = \frac{n!}{n_1! * n_2! * \dots * n_k!} * p_1^{n_1} * p_2^{n_2} * \dots * p_k^{n_k}$$

$$\text{mit } \sum_{i=1}^k n_i = n, \quad \sum_{i=1}^k p_i = 1, \quad \mathbf{m}_i = n * p_i \quad \text{und} \quad \mathbf{s}^2 = n * p_i * (1 - p_i)$$

Gleichung 5-1:  $P(n_1, n_2 | p_1, p_2 | n)$  = Wahrscheinlichkeit, daß bei  $n$  Ziehungen die Merkmale 1 und 2  $n_1$ -mal und  $n_2$ -mal auftauchen,  $n$  = Gesamtzahl der Beobachtungen,  $n_i$  = Anzahl der Beobachtungen mit dem Merkmal  $i$ ,  $p_i$  = Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung  $i$ ,  $\mu_i$  = Mittelwert,  $\sigma_i^2$  = Varianz

Obige Gleichungen (Sachs, 1992) gelten eigentlich nur für Ziehungen mit Zurücklegen. Da die Grundgesamtheit (Anzahl der Partikel auf dem gesamten Filter) um mindestens 6 Größenordnungen größer ist als die Stichprobenmenge (Anzahl der analysierten Partikel), ist die Voraussetzung „Ziehung mit Zurücklegen“ in guter Näherung erfüllt. In unserem Fall entspricht  $n$  der Anzahl der analysierten Partikel und  $k$  der Anzahl der verschiedenen Partikeltypen. Der aus den obigen Gleichungen berechnete Fehler ist also ein Maß dafür, mit welcher Genauigkeit die Anteile der Partikelgruppen der Stichprobe mit denen der Grundgesamtheit übereinstimmen. Aus den Beispielrechnungen der Tabelle 5-9 sieht man, daß der Fehler um so kleiner wird, je mehr Teilchen pro Partikelgruppe analysiert werden.

n	100			1000		
i	1	2	3	1	2	3
$n_i$	50	40	10	500	400	100
$p_i$	0.5	0.4	0.1	0.5	0.4	0.1
$q_i$	0.5	0.6	0.9	0.5	0.6	0.9
$\sigma^2$	25	24	9	250	240	90
$\sigma$	5	4.89	3	15.81	15.49	9.49
$\sigma$ [%]	10.00%	12.25%	30.00%	3.16%	3.87%	9.49%

Tabelle 5-9: Fehlerberechnung nach der Multinomialverteilung.  $n$  = Stichprobenumfang,  $i$  = Merkmale, die auftauchen,  $n_i$  = Anzahl der Beobachtungen mit dem Merkmal  $i$ ,  $p_i$  = Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung  $i$ ,  $\sigma_i^2$  = Varianz,  $\sigma_i$  = Standardabweichung absolut und in %.

Aus obiger Tabelle ergibt sich, daß 50 - 100 Partikel pro Partikelgruppe untersucht werden sollten. Aus diesem Grund wurden mindestens 2000 Teilchen pro Probe untersucht. Wollte man die Unsicherheit der Gruppen verkleinern, so müßte man wesentlich mehr Teilchen analysieren. Der Aufwand würde in keinem Verhältnis zur Verbesserung stehen. Variationen der Belegungsdichte gehen in diese Fehlerbetrachtung nicht ein.

### 5.5.10 Größenverteilungen

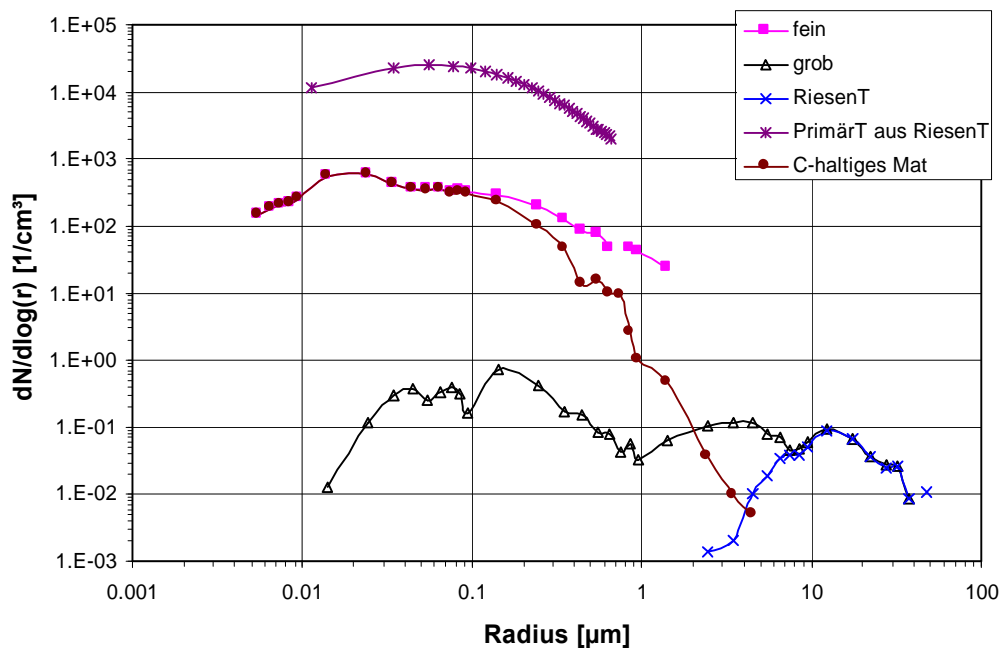


Abbildung 5-14: Größenverteilung der Winterprobe aus Chiawelo (cha5169). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 6086. Rosa Kurve = Partikel des feinen Filters. Schwarze Kurve = Partikel des groben Filters, ohne die Riesenagglomerate. Braune Kurve = Partikel aus kohlenstoffdominierten Material beider Filter. Blaue Kurve = Riesenagglomerate. Violette Kurve = Abgeschätzte Anzahlkonzentrationen der Primärteilchen aus dem Volumen der Riesenagglomerate.

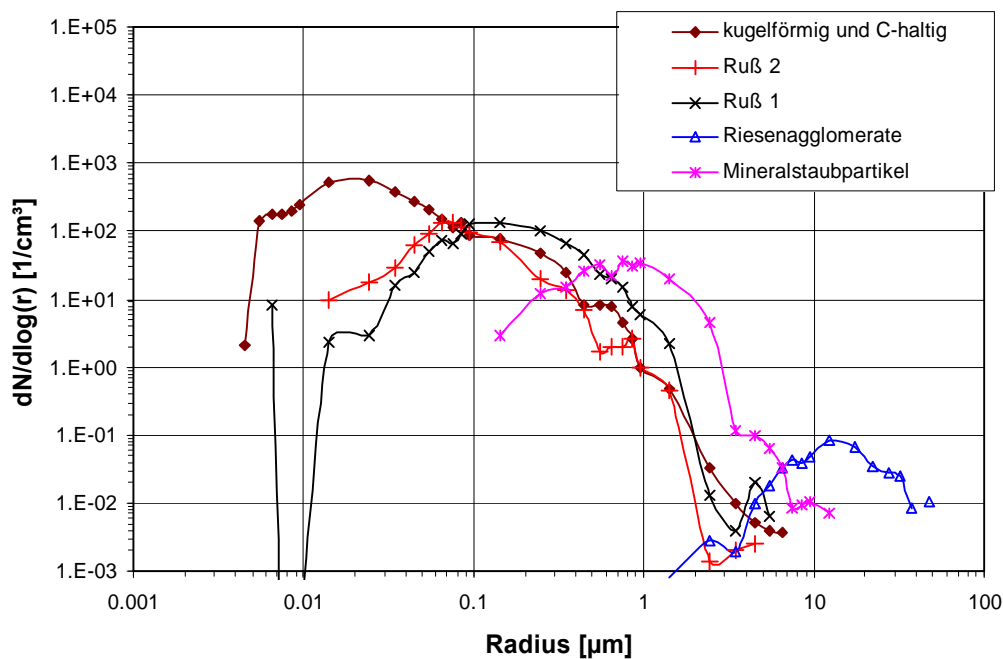


Abbildung 5-15: Größenverteilung der Winterprobe aus Chiawelo (cha5169). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 6086. Braune Kurve = kugelförmige und kohlenstoffdominierte Partikel. Rote Kurve = Sekundärteilchen, die aus  $110 \text{ nm}$  Teilchen entstanden sind. Schwarze Kurve = typische Rußteilchen. Blaue Kurve = Riesenagglomerate. Rosa Kurve = Mineralstaubpartikel.



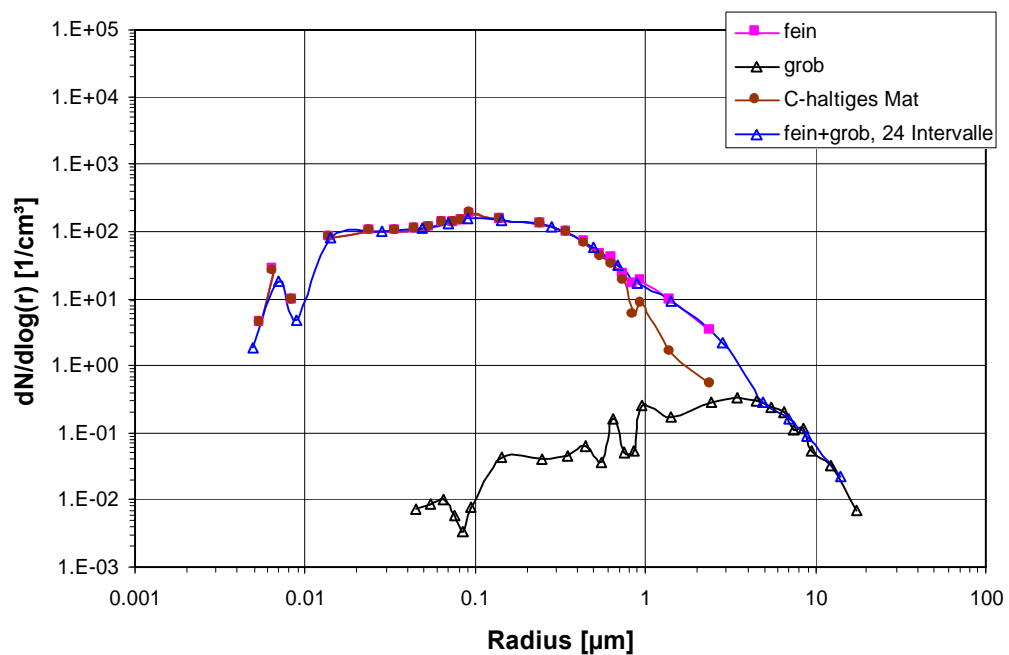


Abbildung 5-16: Größenverteilung der Frühlingsprobe aus Chiawelo (cha5229). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 4254. Rosa Kurve = Partikel des feinen Filters. Schwarze Kurve = Partikel des groben Filters. Braune Kurve = Partikel aus kohlenstoffdominiertem Material beider Filter. Blaue Kurve = Summenverteilung der Kurven fein und grob. Allerdings wurden bei dieser Kurve, und nur bei dieser, größere Intervalle verwendet. Man sieht die gute Übereinstimmung der Kurven trotz unterschiedlicher Intervallgrenzen.

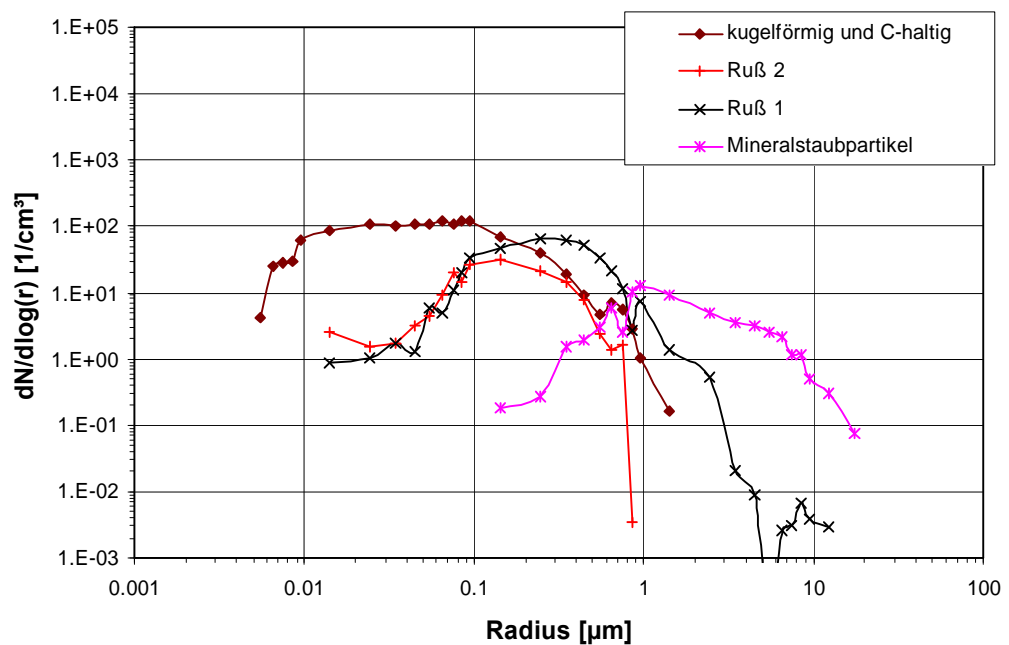


Abbildung 5-17: Größenverteilung der Frühlingsprobe aus Chiawelo (cha5229). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 4254. Braune Kurve = kugelförmige und kohlenstoffdominierte Partikel. Rote Kurve = Sekundärteilchen, die aus  $110 \text{ nm}$  Teilchen entstanden sind. Schwarze Kurve = typische Rußteilchen. Rosa Kurve = Mineralstaubpartikel.

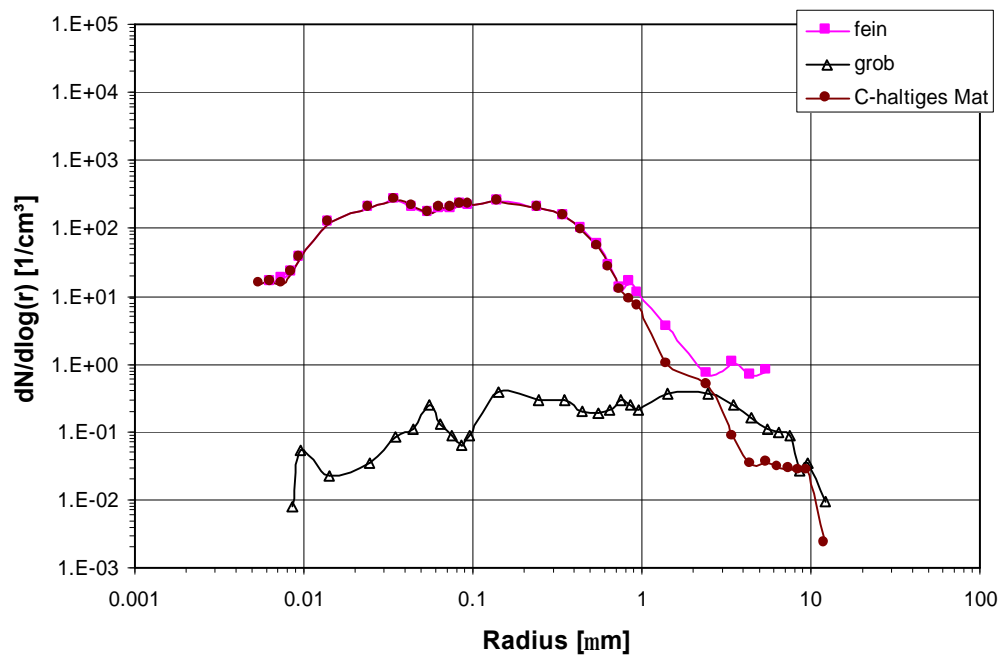


Abbildung 5-18: Größenverteilung der Sommerprobe aus Chiawelo (cha5325). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 5769. Rosa Kurve = Partikel des feinen Filters. Schwarze Kurve = Partikel des groben Filters. Braune Kurve = Partikel aus kohlenstoffdominiertem Material beider Filter.

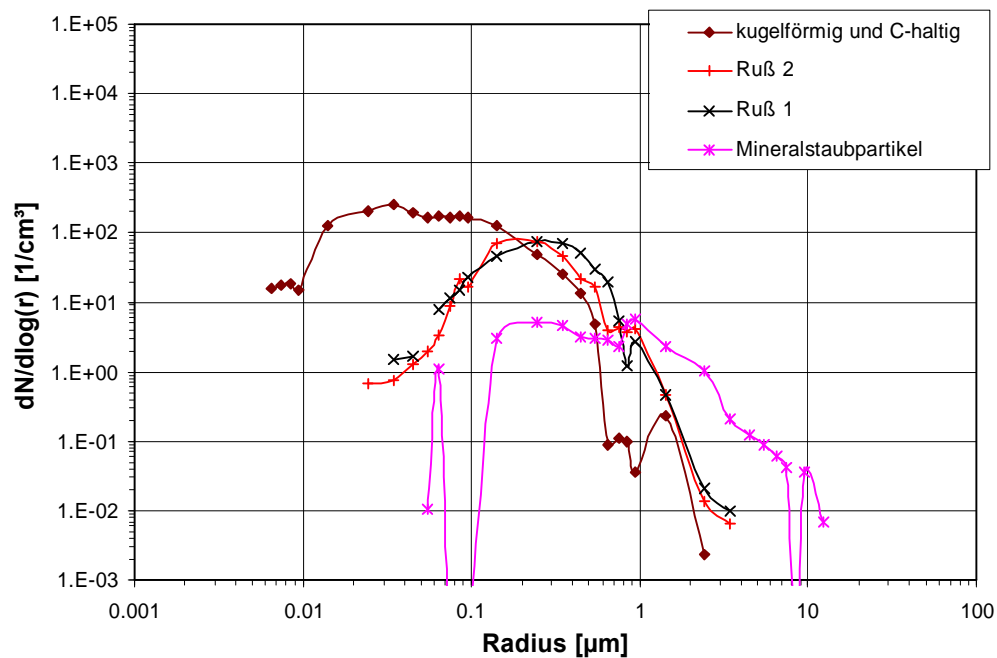


Abbildung 5-19: Größenverteilung der Sommerprobe aus Chiawelo (cha5325). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 5769. Braune Kurve = kugelförmige und kohlenstoffdominierte Partikel. Rote Kurve = Sekundärteilchen, die aus  $110 \text{ nm}$  Teilchen entstanden sind. Schwarze Kurve = typische Rußteilchen. Rosa Kurve = Mineralstaubpartikel.

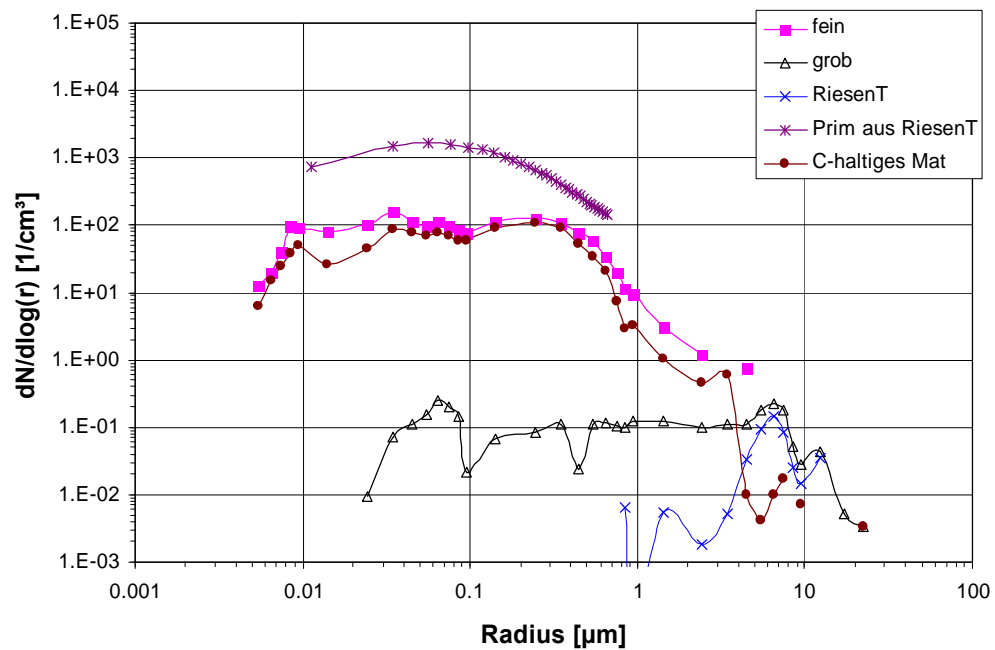


Abbildung 5-20: Größenverteilung der Winterprobe aus Diepkloof (dip5169). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 2665. Rosa Kurve = Partikel des feinen Filters. Schwarze Kurve = Partikel des groben Filters ohne die Riesenagglomerate. Blaue Kurve = Riesenagglomerate. Braune Kurve = Partikel aus kohlenstoffdominiertem Material beider Filter. Violette Kurve = Abgeschätzte Anzahlkonzentrationen der Primärteilchen aus dem Volumen der Riesenagglomerate.

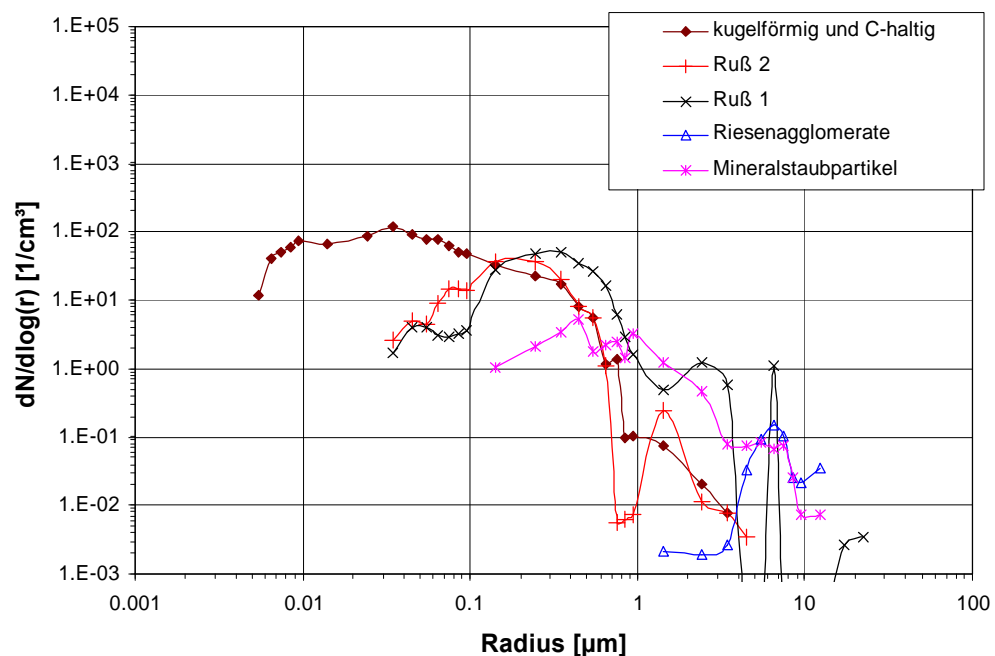


Abbildung 5-21: Größenverteilung der Winterprobe aus Diepkloof (dip5169). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 2665. Braune Kurve = kugelförmige und kohlenstoffdominierte Partikel. Rote Kurve = Sekundärteilchen, die aus  $110 \text{ nm}$  Teilchen entstanden sind. Schwarze Kurve = typische Rußteilchen. Blaue Kurve = Riesenagglomerate. Rosa Kurve = Mineralstaubpartikel.

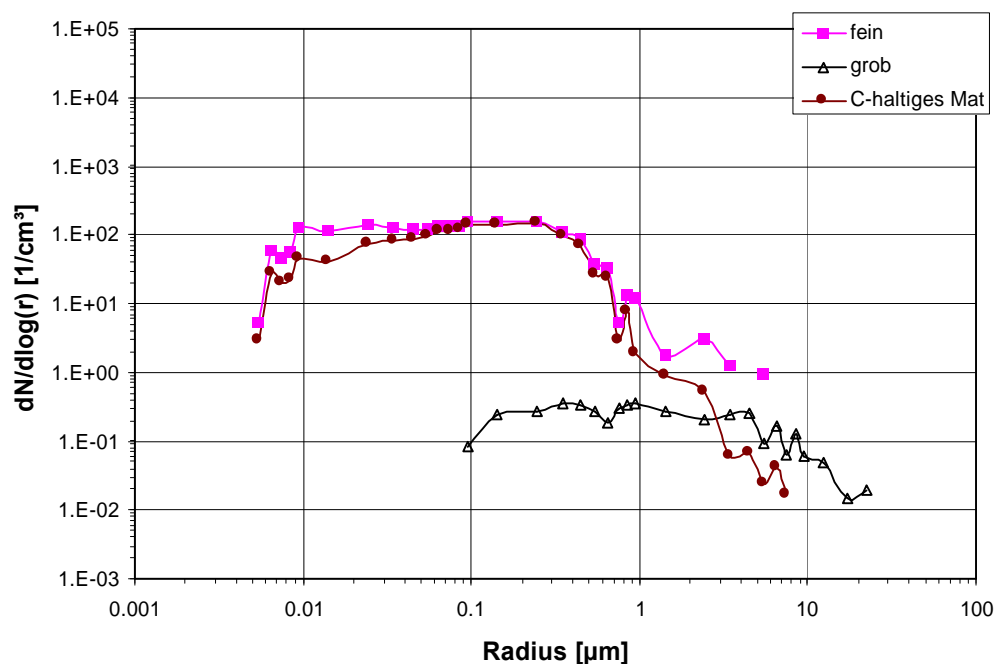


Abbildung 5-22: Größenverteilung der Frühlingsprobe aus Diepkloof (dip5229). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 3081. Rosa Kurve = Partikel des feinen Filters. Schwarze Kurve = Partikel des groben Filters. Braune Kurve = Partikel aus kohlenstoffdominiertem Material beider Filter.

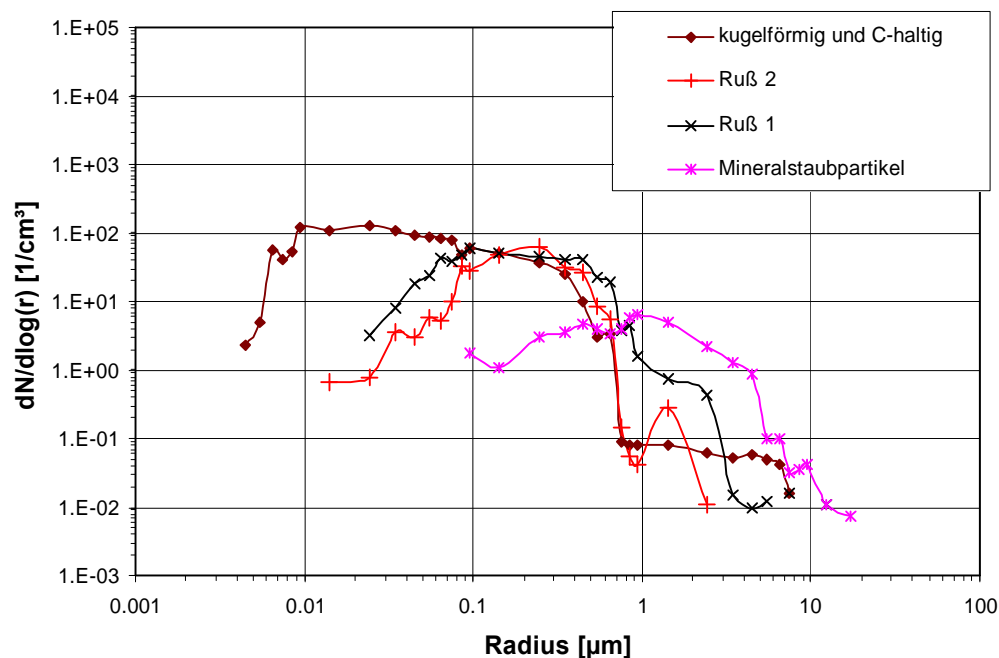


Abbildung 5-23: Größenverteilung der Frühlingsprobe aus Diepkloof (dip5229). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 3081. Braune Kurve = kugelförmige und kohlenstoffdominierte Partikel. Rote Kurve = Sekundärteilchen, die aus  $110 \text{ nm}$  Teilchen entstanden sind. Schwarze Kurve = typische Rußteilchen. Rosa Kurve = Mineralstaubpartikel.

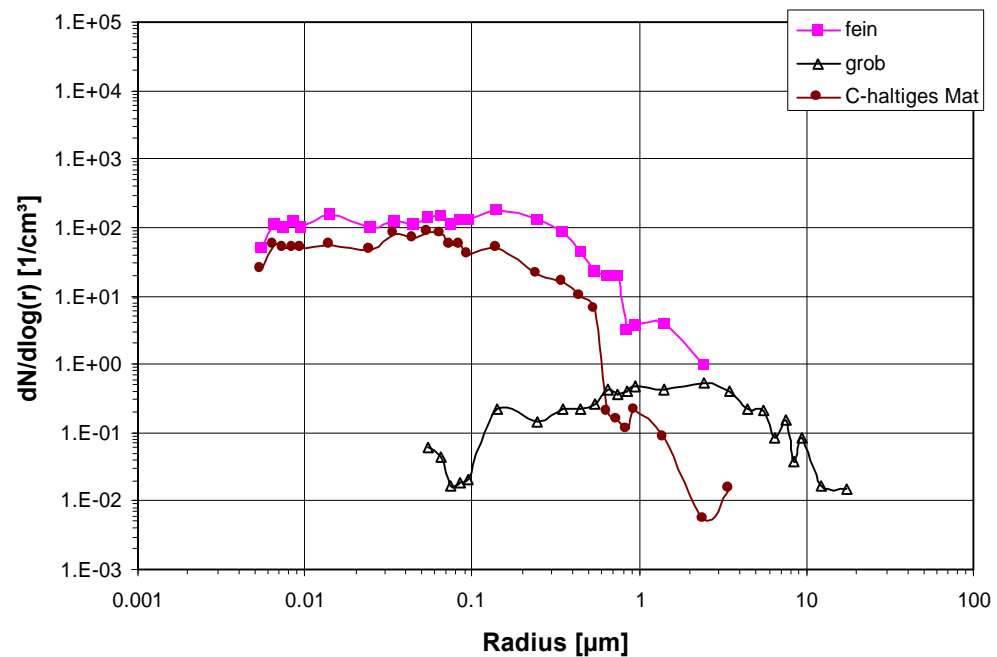


Abbildung 5-24: Größenverteilung der Sommerprobe aus Diepkloof (dip5349). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 1756. Rosa Kurve = Partikel des feinen Filters. Schwarze Kurve = Partikel des groben Filters. Braune Kurve = Partikel aus kohlenstoffdominiertem Material beider Filter.

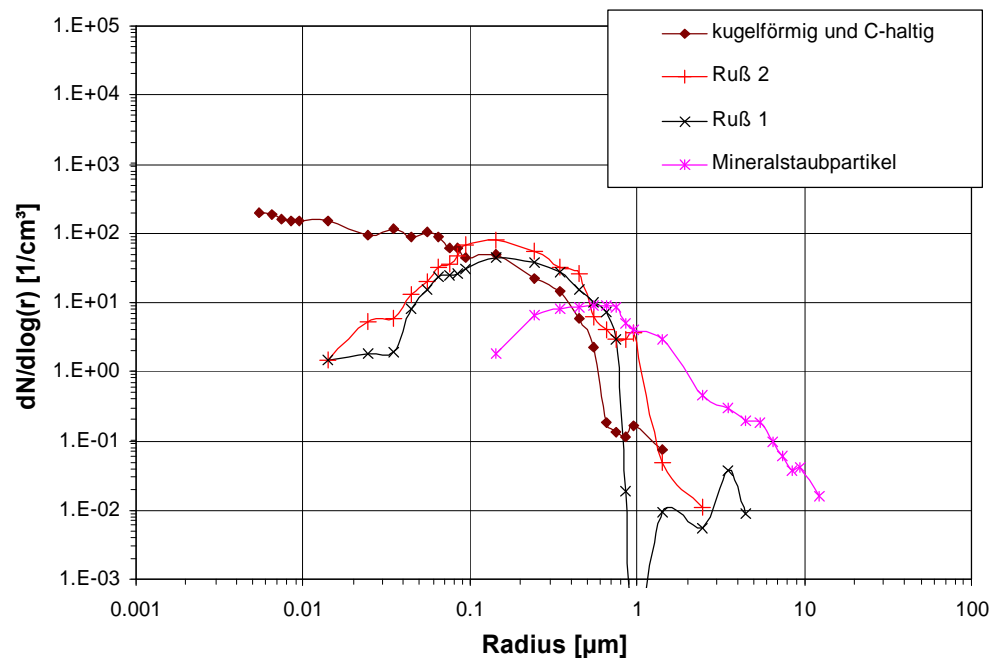


Abbildung 5-25: Größenverteilung der Sommerprobe aus Diepkloof (dip5349). Gesamtzahl der analysierten Partikel = 1756. Braune Kurve = kugelförmige und kohlenstoffdominierte Partikel. Rote Kurve = Sekundärteilchen, die aus  $110 \text{ nm}$  Teilchen entstanden sind. Schwarze Kurve = typische Rußteilchen. Rosa Kurve = Mineralstaubpartikel.

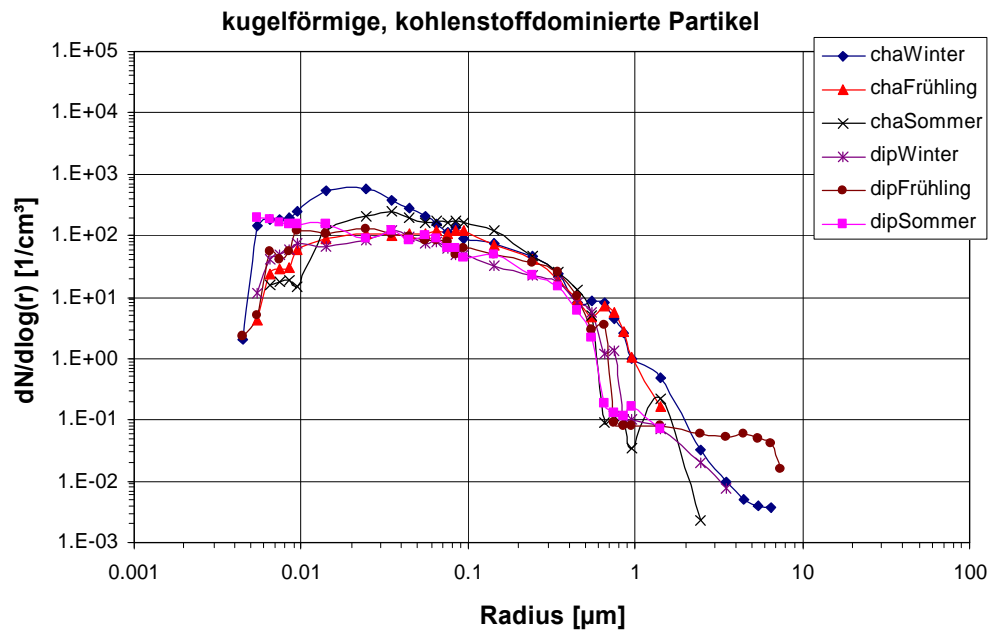


Abbildung 5-26: Größenverteilung der kugelförmigen und kohlenstoffdominierten Partikel im Vergleich der verschiedenen Proben.

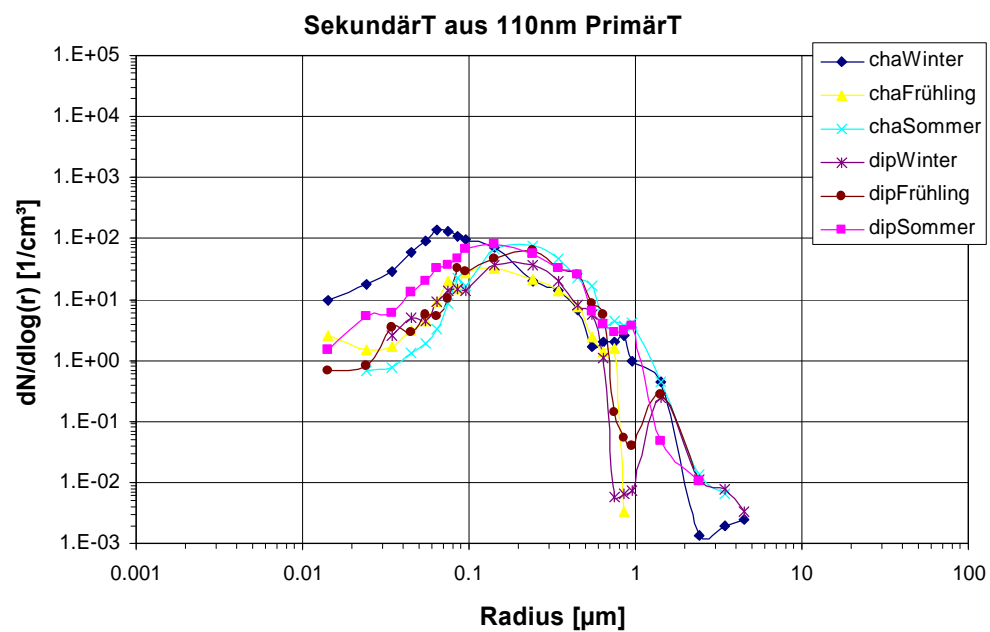


Abbildung 5-27: Größenverteilung der Sekundärteilchen, die aus 110 nm Partikeln (Ruß 2) entstanden sind, im Vergleich der verschiedenen Proben.

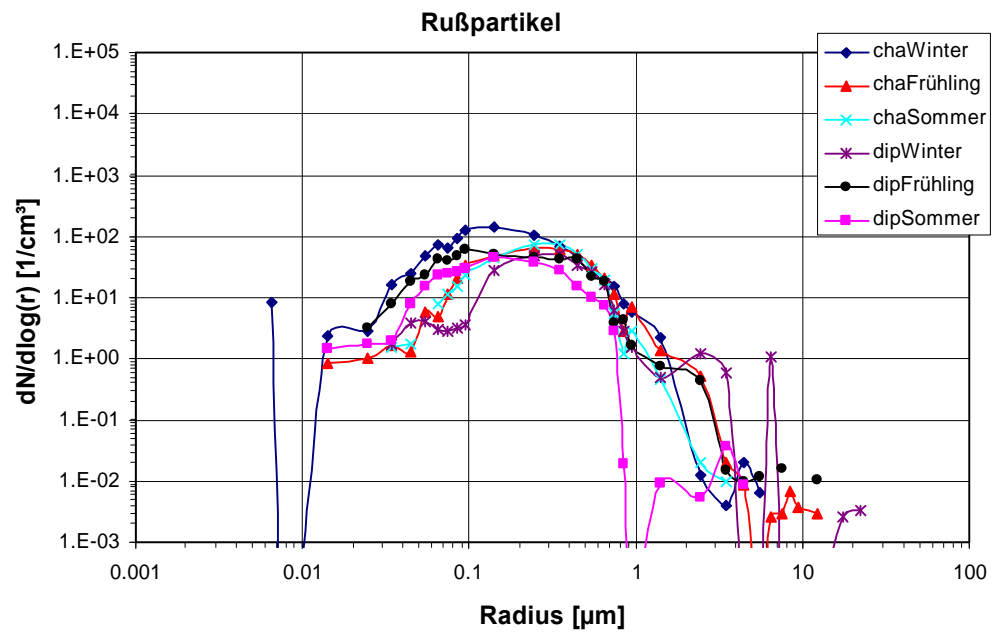


Abbildung 5-28: Größenverteilung der Rußpartikel (Ruß 1) im Vergleich der verschiedenen Proben.

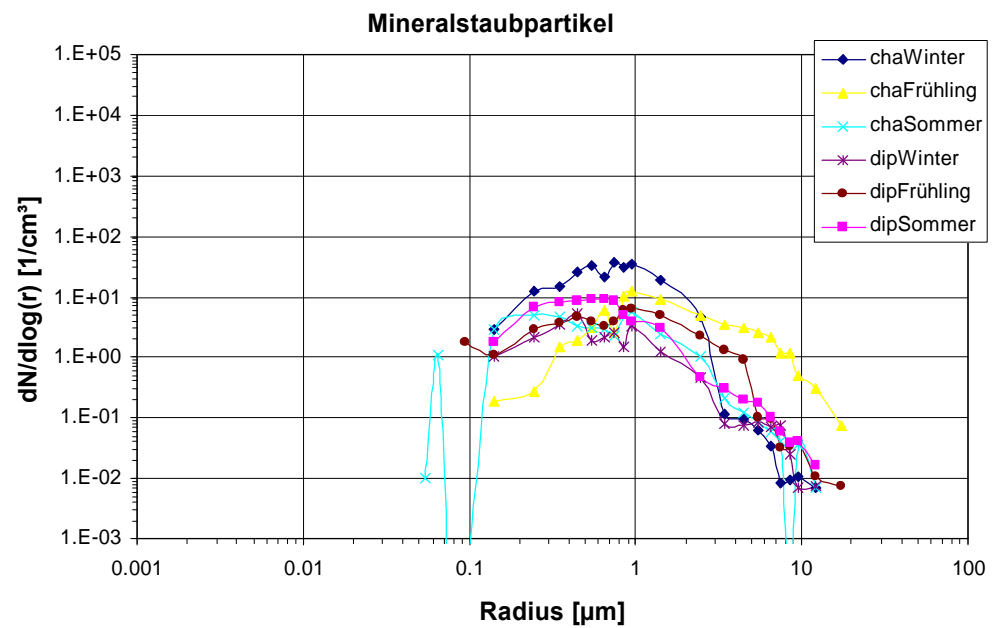


Abbildung 5-29: Größenverteilung der Mineralstaubpartikel im Vergleich der verschiedenen Proben.

### 5.5.11 SE-Bilder zu den Partikelgruppen

In diesem Abschnitt werden für die Partikelgruppen Sowetos charakteristische SE-Bilder gezeigt. Alle gefundenen Partikeltypen waren im Elektronenstrahl während der Analyse stabil.

#### 5.5.11.1 Kohlenstoffdominierte Partikel

##### Rußpartikel

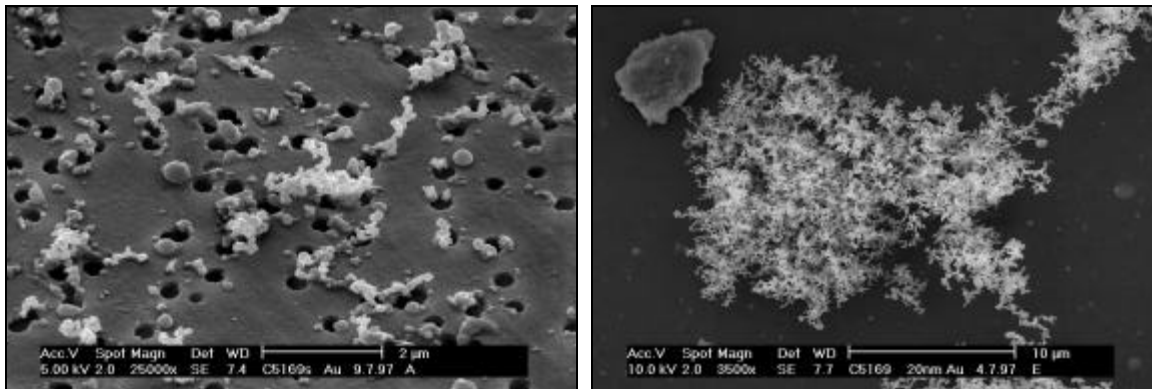


Abbildung 5-30: Rußpartikel der Chiawelo-Probe. links) Verschiedene kleinere Rußpartikel auf dem feinen Filter. Wegen der höheren Vergrößerung erkennt man die Primärpartikel der Rußpartikel besser. rechts) Außergewöhnlich großes Rußpartikel auf dem groben Filter (Typ A). Man sieht hier die starke Verzweigung der Ketten. Die Ketten wiederum sind aus kleinen kugelförmigen Primärpartikeln aufgebaut.

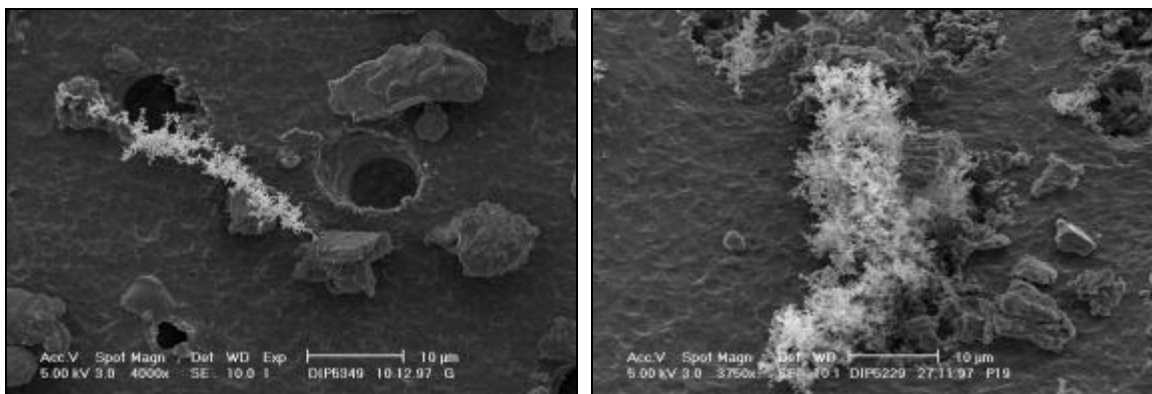


Abbildung 5-31: Große Rußteilchen neben Mineralstaubpartikeln der Frühjahrs- und der Sommerproben. links) Längliches Rußteilchen der sommerlichen Diepkloof Probe. Eventuell handelt es sich um zwei verschiedene Teilchen, die sich in nächster Nachbarschaft auf dem Filter abgeschieden haben. Die anderen Partikel sind typisch für silikatische bzw. mineralische Partikel. rechts) Ansammlung von größeren Mineralstaubpartikeln um und über einer Filterpore. Ein großes Rußpartikel hat sich darüber abgeschieden.



### Gealterte Rußpartikel

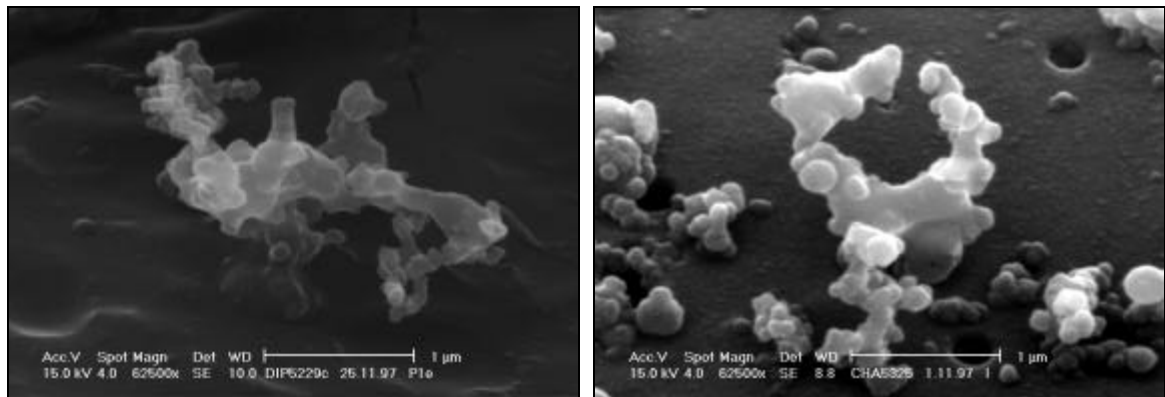


Abbildung 5-32: „Gealterte“ Rußteilchen. In den SE-Bildern links und rechts sind Rußteilchen abgebildet, in denen die Primärteilchen ganz oder teilweise verschwinden. Das Verwischen der Strukturen kann durch Kondensation und/oder durch Oberflächenwachstum an nicht gealterten Rußteilchen erfolgen.

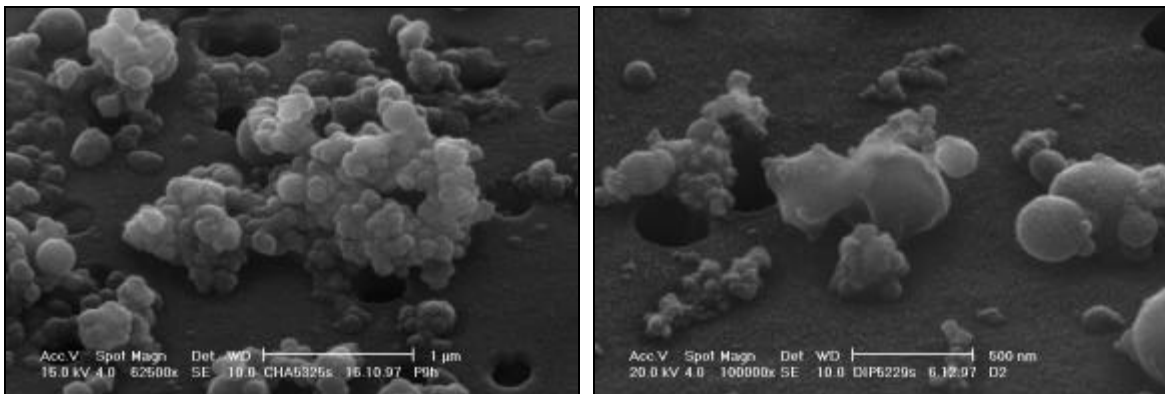


Abbildung 5-33: Kompakte Rußteilchen. links) Dichtes Agglomerat von Primärpartikeln. Solche Partikel werden im Text als Agglomerate von 110 nm Primärpartikeln bezeichnet. rechts) Agglomerat von größeren kugelförmigen und kohlenstoffhaltigen Partikeln.

### Riesenagglomerate

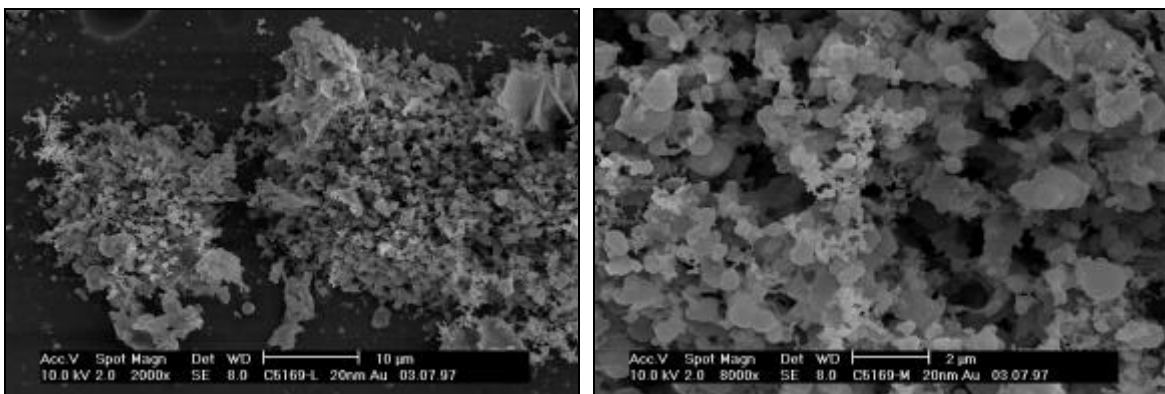


Abbildung 5-34: Riesenagglomerat (Typ A) in zwei verschiedenen Vergrößerungen, gefunden im Fröhling in Chiawelo. links) Die kugelförmigen 110 nm Teilchen werden nicht in Ketten aneinandergereiht, sondern sind ohne Vorzugsrichtung zusammengelagert. rechts) Detailansicht des Riesenagglomerates. Man sieht die poröse Struktur des Teilchens. Den massenmäßig größten Anteil liefern die Primärpartikel mit einem mittleren Radius von 110 nm.

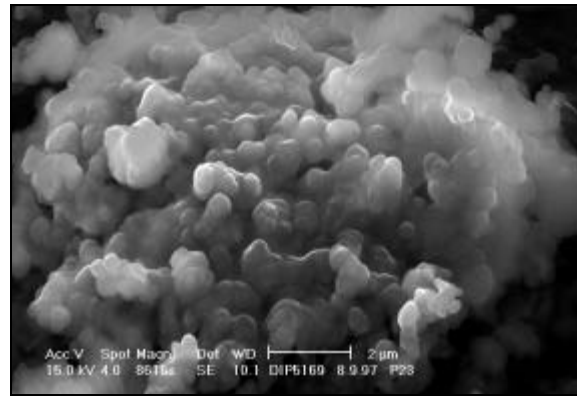


Abbildung 5-35: Detailaufnahme eines typischen Riesenagglomerates der Diepkloof-Probe (Typ B). Dieses Teilchen unterscheidet sich in zwei Punkten von denen der Chiawelo-Probe. Erstens sind die Poren des Teilchens wie durch einen Film zugesetzt, und zweitens liegen die mittleren Radien der Agglomerate bei 4 µm und nicht bei 15 µm.

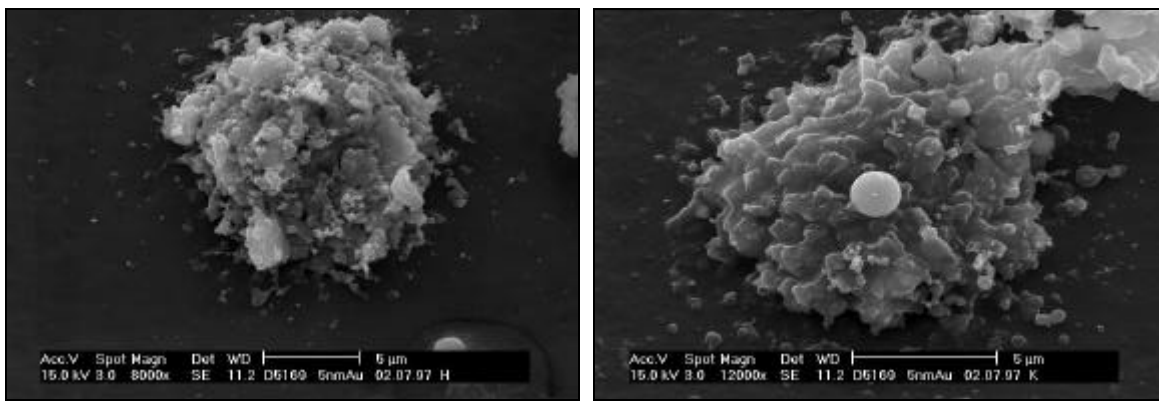


Abbildung 5-36): Teilchen der Diepkloof-Probe. links) Großes Agglomerat aus kugelförmigen und plättchenförmigen Teilchen (Typ C). Es bilden sich teilweise kleine Terrassen aus. rechts) Unebenes Agglomerat mit vollständig geschlossenen Poren (Typ D). Beide Agglomerate sind von kleinen, kugelförmigen Partikeln umgeben. Diese Halos sind typisch für diese Agglomerate.

### Zugesetzte Poren des groben Filters, Sammelartefakte

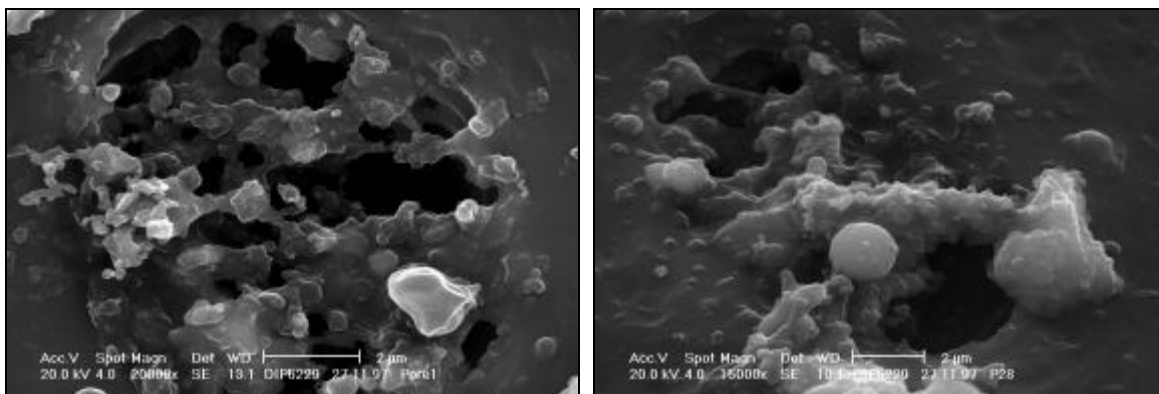


Abbildung 5-37: Teilweise verstopfte Filterporen der groben Filter. links) Kugelförmige, kettenförmige und anders geformte Partikel beginnen, nach und nach die Pore zu verstopfen. Es handelt sich in diesem Fall um vornehmlich kohlenstoffhaltige Verbindungen. rechts) Fast verschlossene Filterpore. Kompaktere, kohlenstoffhaltige und mineralische Teilchen verschließen die Pore.

### Standardkohlepartikel

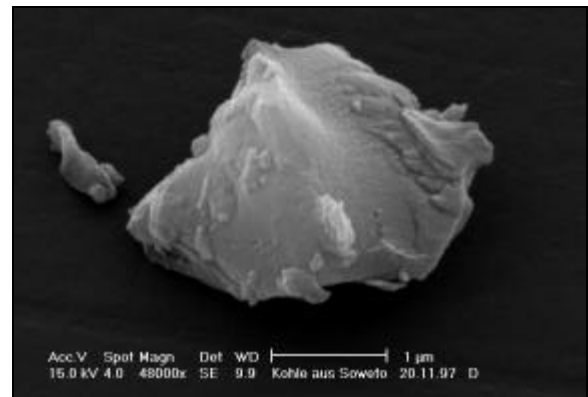
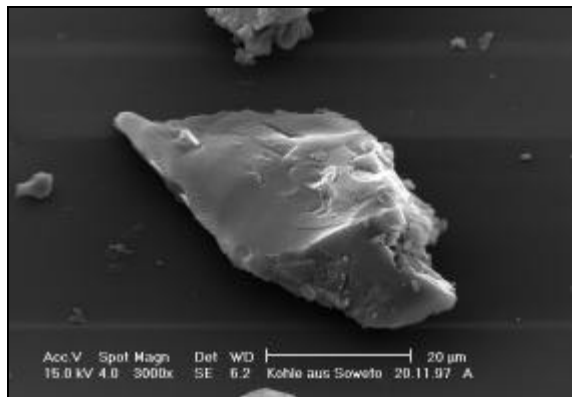


Abbildung 5-38: Glatte und kompakte Kohlepartikel. Sie lassen sich von Mineralstaubpartikeln anhand der Morphologie nicht unterscheiden. Typ K.

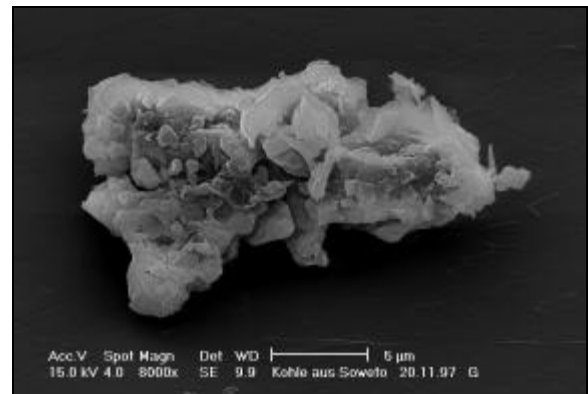
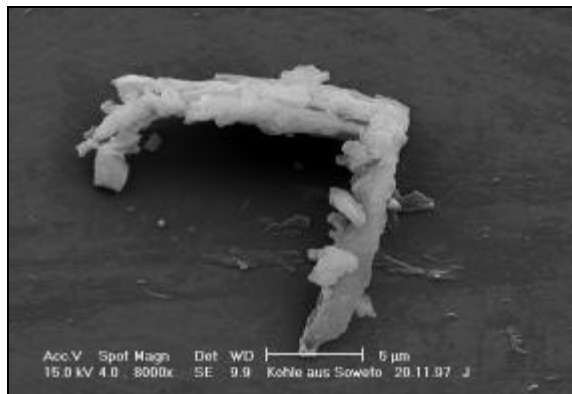


Abbildung 5-39: Zerklüftete Kohlepartikel. Typ KZ. Sie lassen sich gut anhand ihrer Morphologie von Mineralstaubpartikeln unterscheiden.

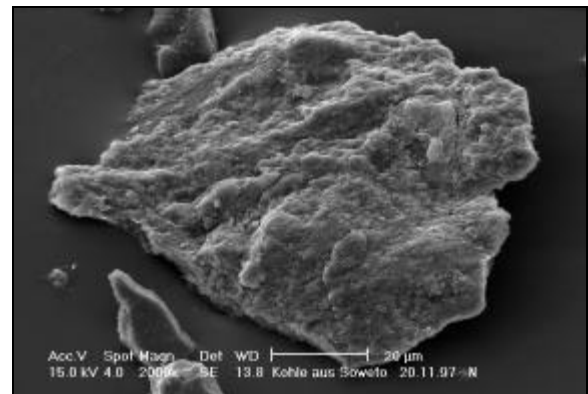
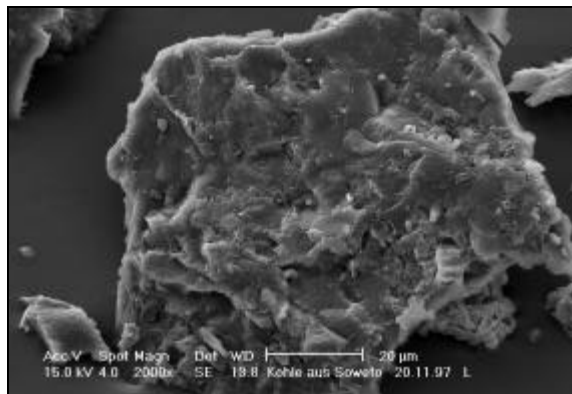


Abbildung 5-40: Typische Kohlepartikel. links) Man erkennt die vielen Bruchkanten auf der Oberfläche des Partikels, die wie sich aus dieser Arbeit ergibt für Kohlepartikel aus Soweto typisch sind. Typ KBF. rechts) Gealtertes Kohlepartikel. Die eckigen Strukturen, wie man sie im linken Bild erkennt, sind einer weichen Hügellandschaft gewichen. Typ KBF.

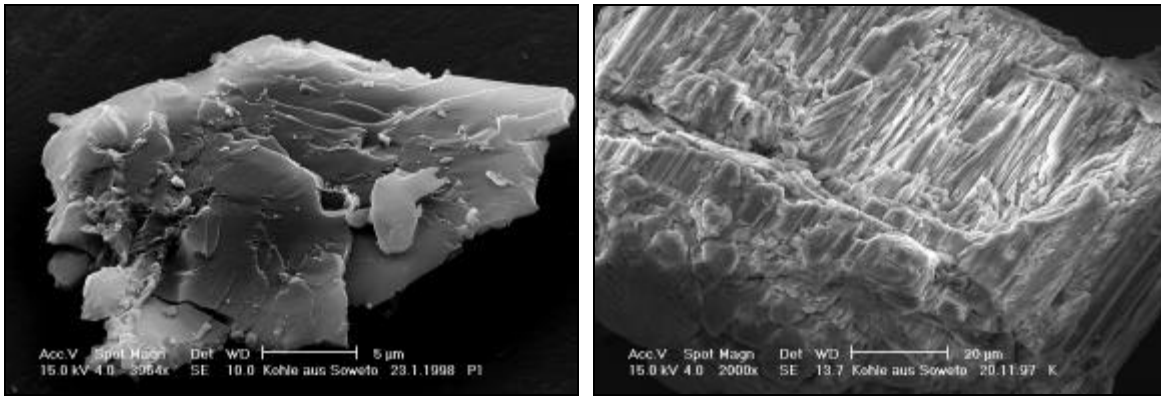


Abbildung 5-41: Kohlepartikel. links) Typisches Kohlepartikel, schichtförmiger Aufbau. Typ KS. rechts) Kohlepartikel, das durch unvollständige Inkohlung seine Holzstruktur behalten hat. Typ KH.

Tabelle 5-10: Häufigkeiten der verschiedenen Kohlepartikel nach den Standardkohlepartikeln. Die Prozentzahlen wurden mit zwei Nachkommastellen angegeben, damit man aus den Prozentzahlen die genaue Anzahl der verschiedenen Gruppen berechnen kann.

Partikeltypen	Beschreibung	Anzahl	Häufigkeiten
K	Kompakte Partikel mit und ohne Bruchkanten	3	9%
KZ	Zerklüftete Partikel	11	32%
KBF	Partikel mit vielen kleinen Bruchkanten	14	41%
KS	Schichtförmige Partikel	5	15%
KH	Partikel mit Holzstruktur	1	3%
Summe		34	100%

### Kokspartikel

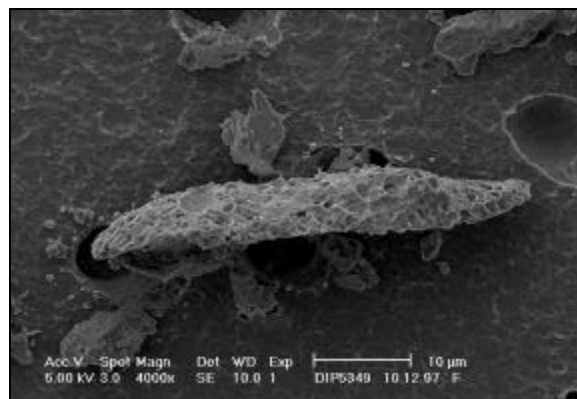


Abbildung 5-42: Unvollständig verbranntes Kohlepartikel oder „Kokspartikel“. Bitumenreiche Kohlen neigen dazu, ihre flüchtigen Komponenten während des Verbrennungsprozesses in gasförmiger Form auszustoßen. Aus den gasförmigen Bestandteilen bilden sich dann kleine, feste Partikel, die verbrannt werden können oder zur Rußbildung beitragen Typ KK (Seeker et al., 1981).

## Biologische Partikel

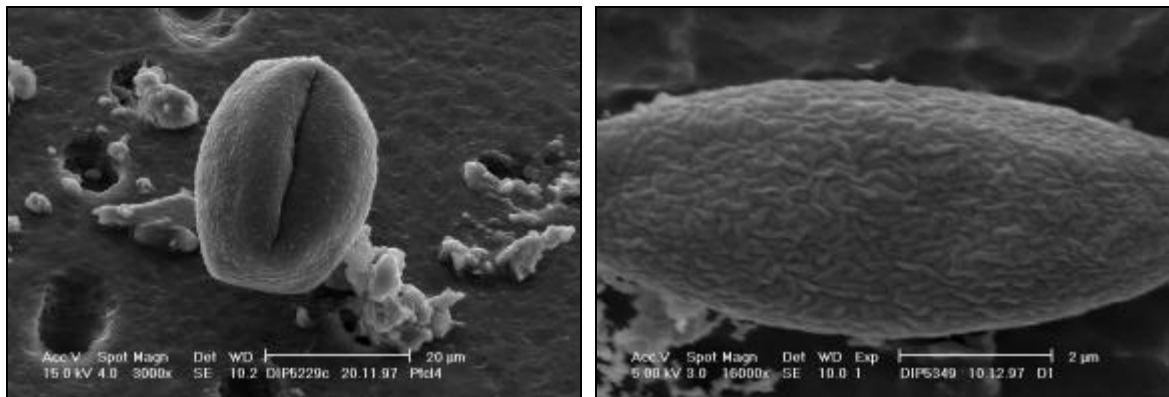


Abbildung 5-43: Pollen verschiedener Herkunft. links) Pollen mit Einkerbung. rechts) Pollen ohne Einkerbung mit meandrierendem Muster.

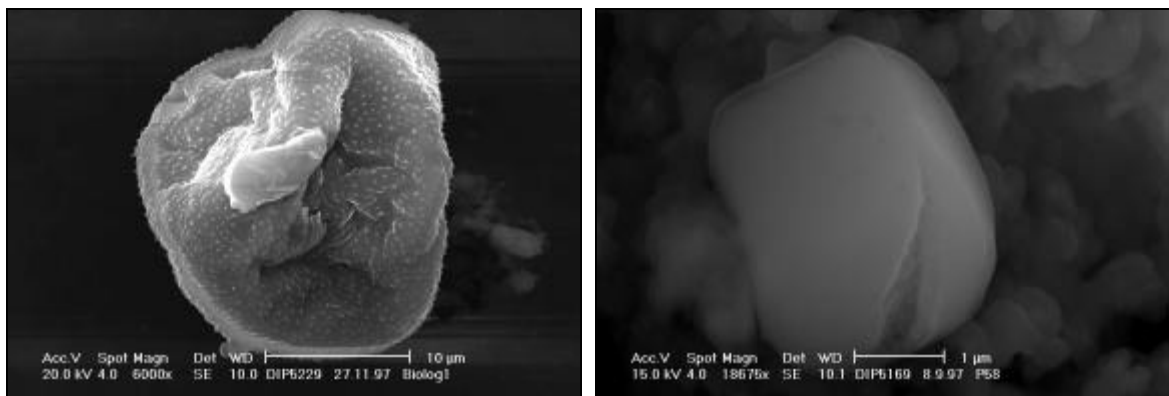


Abbildung 5-44: Verschiedene Pollen. links) Deformierter Pollen mit regelmäßig angeordneten Härchen. Seine Struktur wurde wahrscheinlich beim Anlegen des Hochvakuums zerstört. rechts) Aufgeplatzter Pollen? eingebettet in kohlenstoffdominiertes Material.

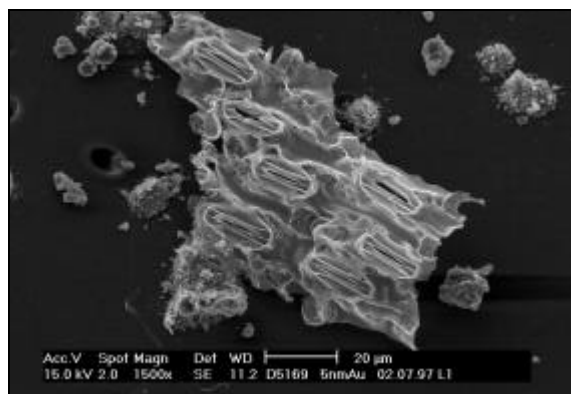


Abbildung 5-45: Blattfragment. Bei den schlitzförmigen Öffnungen handelt es sich um die Stomata eines Blattes.



Abbildung 5-46: Halm: Kleine durchgehende, längliche Erhebungen auf den Segmenten dienen als Stabilisator. Etwa in der Mitte des Bildes sieht man den Übergang zwischen zwei Segmenten. Dieses Fragment ist im Gegensatz zu den anderen biologischen Partikeln von relativ vielen, nicht biologischen Teilchen besetzt.



Abbildung 5-47: Wahrscheinlich ein Wurzelfragment

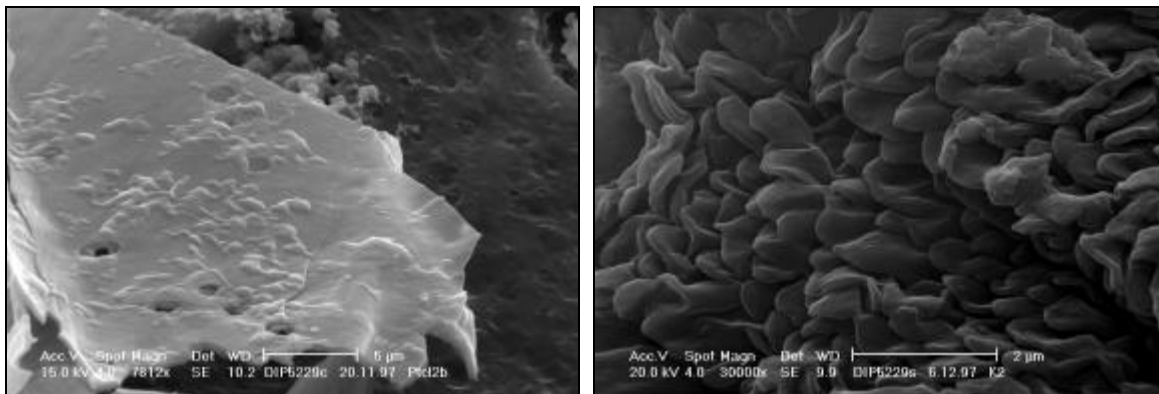


Abbildung 5-48 : Biologische Fragmente unbekannter Herkunft. links) Interessant sind die kleinen Erhebungen auf dem glatten Untergrund. Dabei handelt es sich entweder um kondensiertes, kohlenstoffdominiertes Material oder um Bakterien. rechts) Anordnung regelmäßiger Zungen. Auch hier findet man Verunreinigungen durch silikatisches Material.

### 5.5.11.2 Mineralstaubpartikel

#### Silikat/Oxid/Hydroxid/Carbonatpartikel (Mineralstaubpartikel)

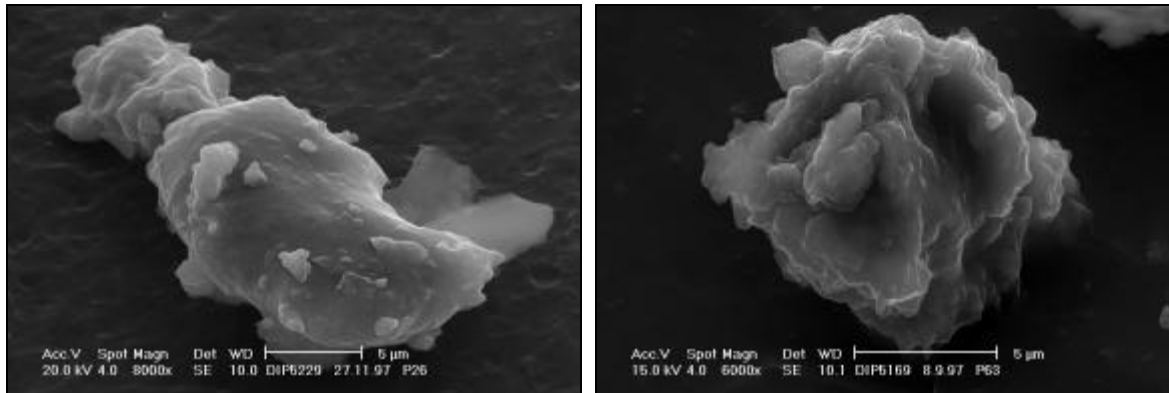


Abbildung 5-49: Anorganische Staubpartikel. links) Kompaktes und glattes silikatisches Partikel. rechts) Zerklüftetes, silikatisches Partikel.

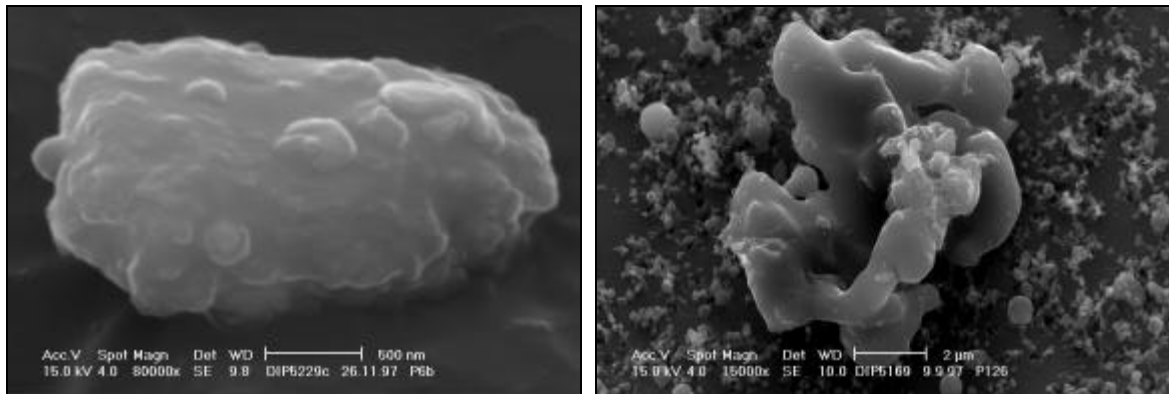


Abbildung 5-50): Mineralische bzw. silikatische Partikel. links) Kompaktes und glattes silikatisches Partikel. rechts) Zerklüftetes, silikatisches Partikel mit superglatter Oberfläche.

#### Flugaschepartikel



Abbildung 5-51: Ensemble von Flugaschepartikeln aus dem Elektroabscheider des Lethabo Kohlekraftwerkes, Südafrika. Man findet Teilchen mit einem mittleren Radius von etwa 0.5 µm und solche mit einem Radius von etwa 0.05 µm. Die unterschiedlichen Größen der Teilchen lassen sich mit Hilfe des Entstehungsprozesses erklären (Haynes et al., 1981).

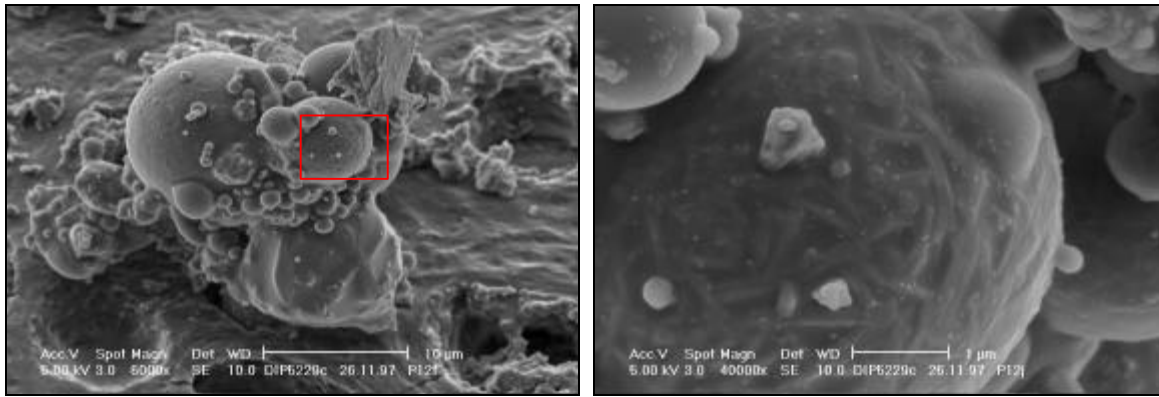


Abbildung 5-52: Flugaschepartikel bei niedriger Beschleunigungsspannung. links) Agglomerat von verschiedenen Flugaschepartikeln. rechts) Detailaufnahme eines der Flugaschepartikel. Das kugelförmige 5 µm-Teilchen besteht aus lauter verschiedenen Stäbchen, die vermutlich durch „amorphe“ Bereiche miteinander verbunden sind. Bei höheren Beschleunigungsspannungen (15/20 keV) lassen sich solche Oberflächenstrukturen nicht oder nur unvollständig erkennen.

## Salze

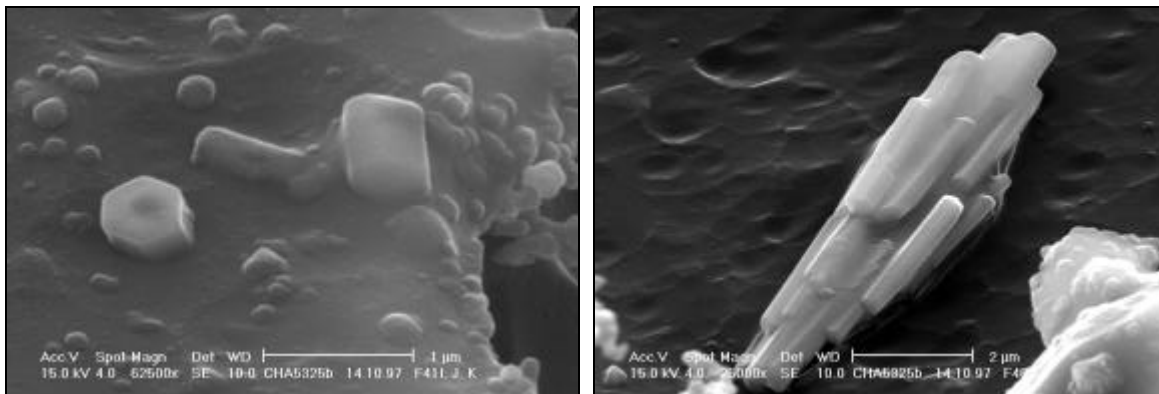


Abbildung 5-53: Salzpartikel ( $\text{CaSO}_4(*2\text{H}_2\text{O})$ ). links) Mehrere Ca und S enthaltende Salzpartikel. Auch wenn die Morphologie der drei größeren Teilchen unterschiedlich ist, enthalten sie dieselben Elemente. rechts) Plättchen und/oder Stäbchen formen ein größeres Teilchen.



## 5.6 Verwendete Programme

Standardprogramme wie z.B. Microsoft Office oder Photoshop etc. werden hier nicht aufgeführt.

### **Bildverarbeitungsprogramme:**

**Visilog 3.6.1 (für UNIX) (1990):** Noesis Vision Inc., 6800 Cote de Liesse, Suite 200, Ville St Laurent, Quebec, Kanada.

**Optimas 6.1 (für Windows) (1997):** Optimas Inc., 18911 North Creek Parkway, Suite 101, Bothell, Washington, USA.

#### Programme bzw. Makros in Optimas (Bestandteil dieser Arbeit):

Erzeugen einer „Look-Up-Table“ in Optimas.

Erzeugen des „Label“-Befehls in Optimas.

Einlesen/Speichern der „img“-Bilddateien der Cameca Mikrosonde (Camebax SX 50) in Optimas.

Zentrieren von „img“-Bilddateien aus verschiedenen Analysenzyklen.

**Defocused Image Processing (für DOS) (1994):** Oliver Brandl, Korrektur des Defokussierungseffektes an Elementverteilungsbildern der Elektronenstrahlmikrosonde. Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt.

**Defocused Image Processing 2.0 (für Windows) (1997):** Michael Rohs und Manfred Kluckner, Interdisziplinäre Studienarbeit an den Fachbereichen Informatik und Materialwissenschaft der Technischen Hochschule Darmstadt.

**PtCalc 6.0 (für DOS) (1997)** Michael Wentzel, Datenextraktion aus Elementverteilungsbildern und Aufbereitung der Daten zur Analyse. Technische Universität Darmstadt (Bestandteil dieser Arbeit).

### **Mathematikprogramme:**

**MathCAD Plus 6.0 (199X)** MathSoft Inc., 101 Main Street, Cambridge Massachusetts 02142, US

#### Programme in MathCAD:

Impaktor.mcd (1996) MathCAD-Datei zur Berechnung eines mehrstufigen Impaktors nach Marple et al. (1974) und Spurk (1993, S. 239) von Michael Wentzel. Berechnung von kritischen Düsen ist möglich.

FilterEffi.mcd (1996) MathCAD-Datei zur Berechnung der Filtereffizienz nach Spurny et al. (1969) von Michael Wentzel.

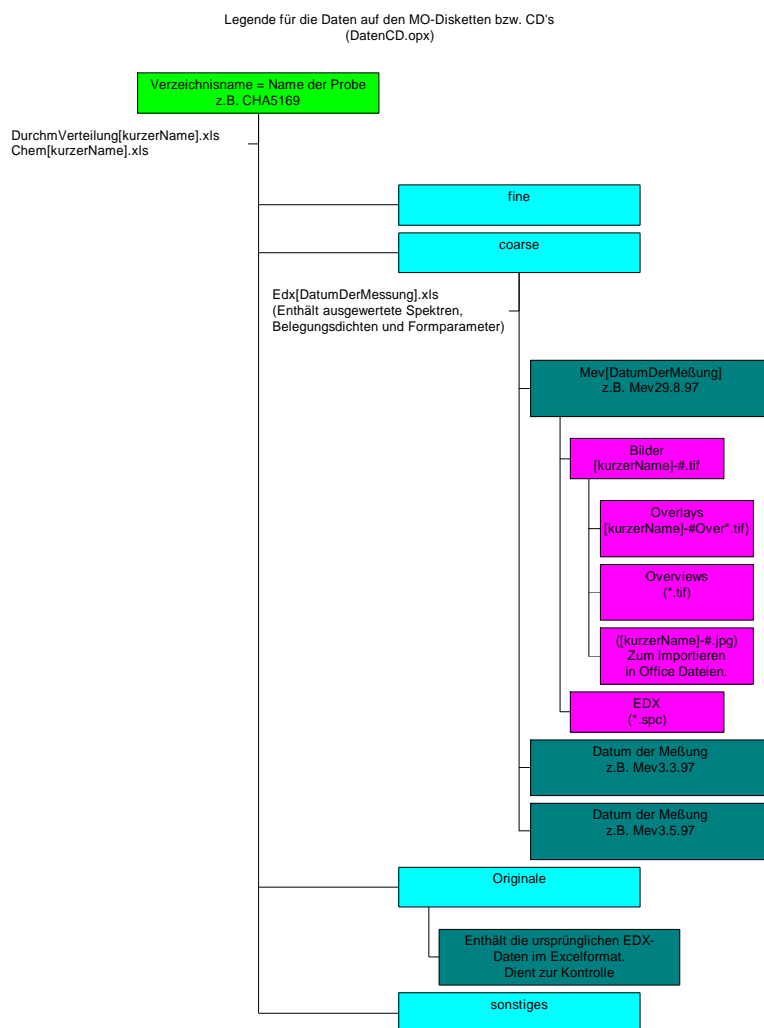
KoagulationParkLee.mcd (1998) MathCAD-Datei zur Berechnung der Koagulation nach Lee et al. (1983) von Michael Wentzel.

### **Berechnung der Koagulation in Excel:**

KoagulationParkLee.xls (1999) Excel-Datei zur Berechnung der Koagulation von Prof. Dr. H. Fissan, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Process and Aerosol Measurement Technology, Bismarkstr. 81, 47048 Duisburg.

## 5.7 Daten-CD

*Verzeichnisstruktur der Soweto-Daten:* Für jede Probe wurde dieselbe Verzeichnisstruktur angelegt. In ihr befinden sich die Rohdaten wie auch die daraus abgeleiteten Daten. Im obersten Verzeichnis findet man die Dateien DurchmVerteilung[kurzerName].xls und die Datei Chem[kurzerName].xls. In der ersten Datei finden sich alle Durchmesser, Belegungsdichten, Partikeltypen und Größenverteilungen. Die zweite Datei beinhaltet die Elementinformationen aus den EDX-Spektren sowie die daraus abgeleiteten Größenverteilungen als Funktion der Partikeltypen.



Im Verzeichnis cha5169 finden sich alle Dateien, die probenübergreifende Informationen enthalten, z.B. Masse der Filter, berechnete Partikelmassen, zusammenfassende Diagramme etc.

Michael Wentzel

Darmstadt, den 15.11.1999

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

.....



## Publikationsliste

M. Wentzel, S. Weinbruch, P. Hoffmann und H.M. Ortner, CHARACTERIZATION OF INDIVIDUAL AEROSOL PARTICLES BY ELEMENT MAPPING IN THE ELECTRON PROBE MICROANALYSIS (EPMA), Journal of Aerosol Science, **26**, S. 191-192, 1995.

S. Weinbruch, M. Wentzel, P. Hoffmann und H.M. Ortner, CHARAKTERISIERUNG INDIVIDUELLER PARTIKEL DURCH MESSUNG VON ELEMENTVERTEILUNGSBILDERN IN DER ELEKTRONENSTRAHLMIKROSONDE, 8. Festkörperanalytik Tagung, 3.-5. Juli 1995, Wien.

H.M. Ortner, A. Skogstad, Y. Thomassen, S. Weinbruch und M. Wentzel, ELEMENT SPECIATION AND COMPOUND IDENTIFICATION IN INDUSTRIAL PARTICULATE SAMPLES BY TOPOCHEMICAL METHODS (SEM; EPMA; TEM; SIMS), The Third International Symposium on SPECIATION OF ELEMENTS IN BIOLOGICAL, ENVIRONMENTAL, AND TOXICOLOGICAL SCIENCES, 15.-19. September 1997, Wien

S. Weinbruch, M. Wentzel, P. Hoffmann und H.M. Ortner, CHARACTERIZATION OF INDIVIDUAL ATMOSPHERIC PARTICLES BY ELEMENT MAPPING IN ELECTRON PROBE MICROANALYSIS, Mikrochimica Acta, **125**, S. 137-141, 1997.

S. Weinbruch und M. Wentzel, CHARACTERIZATION OF INDIVIDUAL AEROSOL PARTICLES BY ELEMENT DISTRIBUTION IMAGES IN ELECTRON PROBE MICROANALYSIS, European Union of Geosciences Abstract Supplement No. 1, **9**, S. 639, 23-27 March 1997, Strasbourg.

H. Annegarn, M. Wentzel, G. Helas, S. Weinbruch, A. Balogh und J.S. Sithole, GIANT DENDRITIC CARBONACEOUS PARTICLES IN SOWETO AEROSOLS, Sixth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, 1997, Vienna.

M. Wentzel, H. Annegarn, G. Helas, S. Weinbruch, A. Balogh und J.S. Sithole (1999) GIANT DENDRITIC CARBONACEOUS PARTICLES IN SOWETO AEROSOLS, South African Journal of Science, **95**, S. 141-145.

H.M. Ortner, P. Hoffmann, F.J. Stadermann, S. Weinbruch und M. Wentzel, CHEMICAL CHARACTERIZATION OF ENVIRONMENTAL AND INDUSTRIAL PARTICULATE SAMPLES, ANALYST, **123**, S. 833-842, 1998.

S. Gunst, S. Weinbruch, M. Wentzel, H.M. Ortner, Skogstad A., Hetland S. und Thomassen Y. (1999) CHEMICAL COMPOSITION OF INDIVIDUAL AEROSOL PARTICLES FROM WORKING PLACES IN THE PRODUCTION OF MANGANESE ALLOYS, eingereicht in Journal of Environmental Monitoring.